ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

113. BAND

MIT 45 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1938

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Atanasiu, J. A., Über die elektrometrische Bestimmung der seltenen Erden als Oxalate 276

Bernoulli, A. L. und **Stauffer, H.,** Eine einfache Variation der Schwefelbestimmung mit Hilfe der oxydierenden Alkalischmelze (mit 1 Abbildung) 340

Brunck, O., Zur quantitativen Bestimmung des Bleis 385

Castiglioni, A., Gravimetrische Naphthol-Bestimmung mittels Formaldehyds 428

Deckert, W. und **Prathithavanija, B.,** Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Chlorpikrin in Luft, Wasser und Lebensmitteln 182

Düsing, W. und **Winckelmann, K.,** Schwefelbestimmung im Nickel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 419

Fischer, Walter, Analyse von Pflanzenschutzmitteln. II. Pyrethrum . 1

Jónás, J. und **Szebellédy, L.,** Das Orcinaurin als Fluorescenzindikator 422

Juhlin, O., Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Glycerin in wäßrigen Lösungen 339

Keller, Koloman, Rauminhaltsformel für die p_H-Berechnung bei Verwendung eines einfachen Colorimeterkeiles (mit 2 Abbildungen) . 8

Mayr, C. und **Gebauer, A.,** Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse 189

Millner, T., Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. I. Teil (mit 6 Abbildungen) 83

Millner, T. und **Kúnos, F.,** Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. II. Teil (mit 7 Abbildungen) . . . 102

Müller, Herbert, Neue Untersuchungen über die Mikroverfahren zur Bleibestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon (mit 1 Abbildung) 161

Ott, M., Die Grenzen der Titrationsanalyse (Über die Anwendung eines neuen Mikro-Titrations-Apparates) [mit 1 Abbildung] 81

Pentscheff, N. P., Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in organischen Verbindungen durch Vakuumverbrennung (mit 1 Abbildung) 431

Reichel, E. und **Stuzin, L.,** Quantitative Bestimmung kleiner Nickelmengen neben großen Mengen von Eisen 389

Reith, J. F. und **Looyen, Apollonia,** Die Titration der Alkalien in Trinkwässern 252

Richter, A. F. und **Hofman, M.,** Über das Acetono-chloro-hämin bei der Blutexpertise (mit 3 Abbildungen) 334

Rinne, R., Untersuchungen über die Bildung von Molybdänblau . . . 241

Rudolph, W., Bestimmung des Schwefelgehaltes organischer Substanzen mittels Katalysatoren 325

Seite

Sarudi (v. Stetina), I., Über die argentometrische Arsenbestimmung . . 248

Szebellédy, L. und **Jónás, J.**, Die Chininsäure als Fluorescenzindikator 266

Szebellédy, L. und **Jónás, J.**, Die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure als Fluorescenzindikator 326

Wanag, G., Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. I. Nachweis primärer Monoamine mittels Bindons 21

Weiß, L. und **Sieger, H.**, Die titrimetrische Bestimmung von Ceroneben Cerisalzen 305

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. H. Hölemann.

Allgemeine Methoden (A. A. Benedetti-Pichler. C. Busquets. A. M. Wassiljew. P. A. Jaquet. Leonid Kuhlberg. B. Jerofejef und K. Mochalov. P. F. Sharp und E. B. Struble. J. M. Fife. K. C. Bailey) [mit 2 Abbildungen] 34

Polarographie (H. C. Gull. S. G. Michlin. J. P. Hochstein) . . 119

Schmelzpunktsbestimmung (E. Dowzard und M. J. Russo. E. B. Hershberg. H. T. Dolin. W. S. Gilfoil. R. Dolique. R. C. Ray und V. Dayal) [mit 1 Abbildung] 212

Literatur (E. Zimmer. M. Haitinger. F. Bayer) 279

Spezifisches Gewicht (S. T. Yuster und L. H. Reyerson. G. A. Fester. P. G. Nutting. E. R. Smith und M. Wojciechowski. D. S. Davis) 281

Temperaturregelung (L. D. Goodhue. G. B. Heisig. T. Deighton. R. D. Stiehler) [mit 1 Abbildung] 282

Katalytische Hydrierung (B. Foresti) 283

Staubbestimmung (M. Berek, K. Männchen und W. Schäfer. H. S. Patterson) 283

Volumetrie (B. Park. S. L. Kagan. F. H. Hurley. H. Menzel. G. Vavrinecz. R. W. Teiss. R. Lydén. P. C. Banerjee. E. West) 343

Elektrometrische Titration (R. L. Garman. H. H. Willard und O. B. Hager. A. Frumkin und A. Schlygin) [mit 2 Abbildungen] 344

Indikatoren (M. Déribéré) 346

Verschiedene Apparate (F. H. Smith. J. C. Balsbaugh, R. G. Larsen und D. A. Lyon. G. Barr. E. B. Hershberg. W. Mc K. Martin. K. Wagenmann. Y.-P. Liu. V. Collier jun. F. E. Tuttle. H. Klumb. D. S. Binnington und W. F. Geddes. R. Miehlich. P. H. M.-P. Brinton. K. Fischer. L. L. Quill. G. Lockemann und P. Loch. J. H. Highberger) [mit 2 Abbildungen] 347

Verschiedene Methoden (M. Haitinger. I. I. Pletnik, A. W. Welitschkowski und I. O. Fridman. W. Hanle und F. Heidenreich. H. H. Beck und K. G. Weckel) 350

Destillation (J. Piazza. W. Świetoslawski. F. R. Pratt. R. L. Mobley. J. H. Bruun. C. E. Weakley jun. P. L. Kirk. L. C. Craig. B. Melkon) [mit 3 Abbildungen] 438

Seite

Wasserbestimmung (W. Świetoslawski und S. Miernik. W. Świetoslawski, M. Wojciechowski und S. Miernik. H. S. Booth und Lucille Mc Intyre. C. P. Spaeth und G. F. Hutchison. H. B. Alexander. M. Wojciechowski. V. Kořán) [mit 1 Abbildung] 441

Viscosimetrie (A. van der Wyk und K.-H. Meyer. E. H. Payne und C. C. Miller. H. F. Schneider jun. und T. A. Mc Connell. E. N. da C. Andrade und Y. S. Chiong. E. N. da C. Andrade und L. Rotherham. S. Erk und H. Eck. V. Z. Daneš. C. S. Healy. A. H. Pfund und E. W. Greenfield) [mit 1 Abbildung] 443

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke. E. Einecke und M. Körnlein. R. Fresenius. W. M. Hartmann. H. Hölemann. R. Klockmann. C. Mahr. O. Ripl.

Edelmetalle (M. I. Perié und M. M. Lobunetz. Lucia de Brouckère und R. Petit. F. E. Beamish, J. J. Russell und J. Seath. R. Jirkovský) 36

Titan (A. M. Sanko und A. J. Burssuk. G. A. Pjatschenko und M. W. Rajetzki. A. M. Dymow und O. A. Wolodina. M. Schenk. A. Stähler) 41

Cer (Leonid Kuhlberg) 44

Thorium (R. D. Evans, G. D. Finney, A. F. Kip und R. Mugele. L. E. Kaufmann) 45

Arsen (L. Szebellédy und W. Madis. I. M. Dubrowin. A. T. Sweschnikow und J. W. Smirnowa. C. Mazzetti und P. Agostini. D. Lombardo. B. Tougarinoff) 45

Nachweis von Scandium (G. Beck) 120

Seltene Erden (W. Prandtl. A. Brukl. L. Pauling. H. N. Mc Coy. Ida Noddack. J. K. Marsh. L. Holleck und W. Noddack. G. Urbain und F. Bourion. G. Jantsch, H. Albers und H. Grubitsch. P. W. Selwood. W. Noddack und A. Brukl. J. Heyrovsky. M. Servigne. M. Haitinger. G. Jantsch. J. A. C. Bowles und H. M. Partridge. H. C. Fogg und L. Hess. H. H. Willard und N. K. Tang. H. H. Willard und H. C. Fogg. E. A. Werner. C. James. H. C. Holden und C. James. A. J. Grant und C. James. J. P. Bonardi und C. James. Leonid Kuhlberg. F. M. Semiakin) [mit 3 Abbildungen] 121

Wismut (W. R. Schoeller und D. A. Lambie. C. Mahr) . . . 135

Aluminium (A. K. Babko. T. H. Whitehead, J. P. Clay und C. R. Hawthorne. W. D. Treadwell und M. Zürcher. G. Jander und K. F. Jahr) 137

Bestimmung von Kupferspuren (G. Spacu und C. G. Macarovici) 138

Zirkonium, Hafnium, Thorium, Germanium (P. Klinger. H. J. van Royen und H. Grewe. D. R. Nijk. W. Prandtl. W. Prandtl, G. Mayer und L. Büttner. R. Schwarz und H. Deisler. R. Schwarz und E. Konrad. L. Büttner. W. D. Urry. A. M. Ismail und H. F. Harwood. I. P. Alimarin und B. N. Iwanoff-Emin. L. M. Dennis und E. B. Johnson) [mit 1 Abbildung] 213

Rhenium (F. W. Wrigge und W. Biltz. W. Geilmann und F. W. Wrigge. Ida und W. Noddack. E. Enk. F. Krauss und H. Dählmann. H. Hölemann. H. Schmid. W. I. Bibikowa) 221

Seite

Literatur (R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel. F. Feigl. C. J. van Nieuwenburg und Miss G. Dulfer) 284

Alkalien (O. R. Overman und O. F. Garrett. A. M. Ismail und H. F. Harwood. G. K. Disstanow. J. C. Hillyer) . 285

Kupfer (B. M. Bogosslowski und W. S. Krassnowa. L. M. Jolsson und P. O. Ferstater. I. Ubaldini. I. I. Strishewski. W. M. Schallfejew und A. P. Bessabotnowa. B. S. Zybina. Leonid Kuhlberg und R. Lirzman) 288

Cyanid (P. Mesnard) 291

Blei (P. G. Jackson. B. L. Clarke, L. A. Wooten und J. D. Struthers) 351

Quecksilber I-, Quecksilber II- und Silbersalze (E. A. Kocsis und G. Gelei. L. M. Kuhlberg und S. B. Sserebrjany). . . . 354

Verunreinigungen im Quecksilber (H. P. Matthews) 355

Mangan (A. M. Dymow. J. C. Alexander) 355

Bestimmung von Silicium in Gußeisen (H. Freund, K. Dietrich und Karl Schmitt) 356

Stickstoff, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Nitrite und Nitrate (B. E. Cohn. G. T. Bentley und P. L. Kirk. A. Klemenc und W. Neumann. M. N. Merliss und O. D. Petrowa. G. Endres und Liese Kaufmann. J. C. Giblin und G. Chapman) 356

Kleinste Mengen Sauerstoff in Metallen und in elementarem Zustand (E. Nitsche und F. Waibel. W. Jander und A. Krieger. P. Oberhoffer. H. Isensee) [mit 2 Abbildungen] 361

Nachweis schwerer Edelgase in Helium (Berta Karlik. H. Pettersson). 366

Molybdän (L. Szebellédy und J. Jónás. A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff) 446

Zink (G. F. Hüttig und H. Schmeiser) 447

Bestimmung des Edelgasgehaltes in Stickstoff (I. A. M. van Liempt und W. van Wijk) 448

Phosphate (I. M. Korenman. H. Etienne. C. W. Eddy und F. De Eds. B. L. Samuel und H. H. Shockey. E. Cattelain und P. Chabrier. M. H. Pemberton. P. Nyssens. L. W. Wladimirow und L. N. Lobanow. S. R. Scholes) 449

Halogene (F. di Stefano. J. D'Ans und P. Höfer. I. M. Kolthoff und H. Yutzy. G. Bredig und J. H. Walton. M. Bobtelsky und D. Kaplan. E. B. Sandell und I. M. Kolthoff. H. P. Lundgren) [mit 2 Abbildungen] 452

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Drexler. R. Fresenius. Lina Keil.

Literatur (V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin und P. Baud) 51

Literatur (H. Meyer. Emil J. Fischer. Joseph B. Niederl und V. Niederl) 291

1. Elementaranalyse.

Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (P. Saarinen. J. Aisenstadt. E. P. Clark. D. Buttescu. M.-Ch. Chiang und Ch.-L. Tseng. S. Landa. J. M. Devine und F. W. Lane. E. S. Squire) 294

Seite

Stickstoff (Henriette Gauduchon-Truchot. A. Contardi und S. Erighian. M. I. Knjaginitschew. Ch. F. Poe und R. T. Dewey. C. N. Acharya. H. S. Miller. J. Speirs und W. J. Mitchell. A. Henwood und R. Carey. R. A. Osborn und J. B. Wilkie. E. J. Schwoegler, B. J. Babler und L. C. Hurd. Z. Zakrzewski und H. J. Fuchs. R. A. Harte. S. Morgulis und H. C. Spencer) 367

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Pyren und Pyrenderivate (C. Sannié und V. Poremski. G. Miescher, F. Almasy und K. Kläui) 51

Fluorescenz der Naphthole (M. Déribéré) 52

Bestimmung des Hexamethylentetramins (R. Gros) 53

Cuprocyanwasserstoffreagens als Fällungsmittel für Methylenblau (P. Mesnard) 53

Analyse von Farbstoffen (W. W. Koslow. W. I. Minajew und W. N. Kisselnikow. E. Grandmougin. Sh. Ueno und H. Sekiguchi. H. H. Hodgson und E. W. Smith. H. Finger, E. Bretsch und W. Zeh. A. Bohanes) 53

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Honig und Sirup (G. Gorbach und K. Barle. Th. v. Fellenberg. J. Großfeld und R. Payfer) 56

Milch und Milchprodukte (Elisée Tchetcheroff. W. Lorenz. J. Müller. L. C. Janse. A. M. Leroy. F. H. Mc Dowall. F. Hillig. H. C. Troy und P. F. Sharp. H. O. Jensen. W. Dührsen. C. H. Whitnah, Bernice L. Kunerth und M. M. Kramer. D. Torrisi. C. Griebel und H. Zeglin. J. D. Wildman. M. Déribéré) 59

Fleisch und Fisch (W. E. Osetzki, J. B. Makaron und W. N. Kefer. L. Zanni. W. P. Pawlow. S. Sch. Paikina. M. E. Stansby und J. M. Lemon. A. F. Lindner und A. Patschky. H. Weiß und B. Bleyer) 64

Fette (R. Strohecker, R. Vaubel und A. Tenner. F. Torrisi) . 66

Biochemische Unterscheidung von Coli- und Aerogenes-Bakteriengruppen (Chr. Barthel) 68

Agarfestigkeitsprüfer (A. Itano und Y. Tsuji) 68

Mehl und Getreide (A. Köster. B. Miczyńska und K. Miczyński. A. Listowski. J. Voss. P. N. Bhargava und K. V. Giri. J. G. A. Griffiths. K. Schmorl. N. W. Romenski. H. C. Eckstein und H. S. Grindley. T. S. Hamilton, W. B. Nevens und H. S. Grindley. G. L. Clark und J. L. Gring. Th. v. Fellenberg) 140

Wasser (W. B. Hart. N. W. Rakestraw und V. M. Emmel. G. Gad und K. Naumann. A. Schnorf. H. B. Schulhoff und H. Heukelekian. A. W. Trofimow. F. W. M. Jaffé und J. C. Harral) 144

Untersuchung von Gemüse und dergleichen (A. Scheunert und J. Reschke. O. Carrasco) 225

Bier und Apfelwein (S. S. Epstein. W. Siebenberg und W. S. Hubbard. H. E. Durham) 225

Seite

Verschiedene Lebensmittel-Untersuchungsmethoden (Th. v. Fellenberg. R. S. Alcock. M. S. Lukjanowitsch, N. P. Fedorow und D. N. Bidenko. E. Thomae. J. Deshusses. O. L. Evenson, J. A. Kime und S. S. Forrest. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen. A. S. Wetrow. A. M. Kogan und K. M. Nassyrowa. J. P. Pusstylnikowa. W. A. Gluchowzewa und W. R. Tschertok. Bláhá und Láska. E. Waser und S. Janett. B. Hazslinszky. A. K. Fitger und Cl. R. Dumble) [mit 2 Abbildungen] 226

Literatur (A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld. J. Großfeld. A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch) . 296

Untersuchung von Luft (I. G.-Farbenindustrie. A. Heller. M. S. Gerschenowitsch, R. S. Belowa und I. A. Ssamarzewa. J. G. Waugh) 298

Untersuchung von Seifen (Cl. Bauschinger) 299

Bestimmung der alkalischen Bestandteile von Backpulvern und von Waschlösungen (L. L. Little) 300

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. W. M. Hartmann. F. Neumüller.

Bestimmung des Pyritschwefels in Steinkohlen (W. Mantel und W. Radmacher) 146

Vergleich der Härte von künstlichen und natürlichen Schleifmitteln (C. E. Wooddell) 148

Papieruntersuchung (E. Belani. W. Brell. B. L. Browning und R. W. K. Ulm. W. Diamant. P. R. Eastwood. P. Goldsmid. H. A. Harrison. Th. Hennig. D. B. Judd. A. Klughardt. M. Richter. M. Turi. L. Amy und J. Mellissinos. R. Kraul). 150

Fette und Öle (Z. Leppert und Z. Majewska. K. Ho, C. S. Wan und S. H. Wen. F. W. Cheng. G. Lunde und F. Stiebel. L. M. Labaune. A. Jermakow. W. Leithe. F. Fritz. W. F. Geddes und F. H. Lehberg. A. Afanassjew. M. Podolskaja und M. Sserga. K. Höll. E. Delvaux. N. N. Godbole und A. M. Se. P. S. Varma, N. N. Godbole und G. M. Garde. M. Procopio. H. Levin. Alma Tomingas. M. E. Marks. C. H. Lea. G. S. Fawcett. F. M. Biffen und F. D. Snell) 235

Cellulose (L. Brissaud. F. Castellani. J. Cherasskowa und J. Paramonowa. G. N. Konopatzki. A. P. Sakoschtschikow. R. S. Kinney und G. S. Jamieson. Hanns Schmidt. Ratelade und Tschetvergoff. R. Shinoda und E. Inagaki. Y. C. Tang und W. H. Yen. Erich Schmidt, Y. C. Tang und W. Jandebeur. Y. C. Tang und H. L. Wang) 300

Analysen-Schnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement (Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten) 304

Reproduktionstechnik (B. Bruscaglioni. S. Whiteley und O. V. Soane. W. H. Dearden) 370

Verschärfung des mikroskopischen Harznachweises im Zellstoff (A. Noll und M. Hahn. P. Klemm). 371

Seite

Bestimmung der Xanthogenat-Viscosität (Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure) 372

Schnellbestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor in Zellstoffbleichlaugen (D. T. Jackson und J. L. Parsons) 373

Bestimmung der Reife der Baumwollfaser (E. R. Schwarz und G. G. Hotte. Ch. L. Pattee) 374

Keramische Stoffe (I. A. Schmelow, S. J. Bokum und J. A. Usspenskaja. M. Pulfrich. M. L. Bychowski und W. M. Streletz) 374

Siebanalyse von Kaolinen (M. Nikolajew) 375

Bestimmung von säurebeständigen Steinen, keramischen Waren und Massen für chemische Apparaturen (L. N. Murawlew. O. Kallauner und R. Barta) 375

Mullitbestimmung in feuerfesten Gegenständen (W. B. Kraft und T. A. Gurwitsch. R. Rieke und W. Schade) 376

Bestimmung von löslichen Salzen in Tonen (A. Awgustinik) . 376

Kautschuk (J. Cherasskowa und J. Korssunskaja. A. R. Kemp und G. S. Mueller. C. H. Lindsly. B. J. Humphrey. L. Chodshajewa. N. S. Andrejew. M. A. Chochlowkin und A. W. Kalatschewa) 454

Leder, Pelze (V. Kubelka, V. Němec und S. Zuralev. S. M. Cholmjanskaja. M. J. Ssergejew und M. S. Strojew. J. P. Berkman und T. S. Bassal-Kudisch. A. Castiglioni. Ch. L. Dworkina. G. Grasser) 457

Analyse von Degras und Moellon (C. Rieß. W. Rieß) 459

Gerbstoffauszüge (C. van der Hoeven. O. Gerngroß und H. Herfeld. Leopold Pollak) 461

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Bestimmungsverfahren für Haloide (I. E. Orlow und T. Xenofontowa) 68

Bestimmung von Acetylsalicylsäure (R. M. Hitchens) 70

Tetrachlorkohlenstoff (C. Stainier und J. Massart. E. H. Madsen. J. Rozeboom. N. Schoorl) 70

Nachweis von Terpinhydrat, Terpentin und Kolophonium (S. Burkat und B. Soibelman) 71

Bestimmung des Aluminiums in Aluminiumacetatlösungen (M. Dominikiewitz) 71

Untersuchung von Essigsäure (J. Hillen) 72

Ameisenspiritus (J. Büchi) 72

Bestimmung von Antipyrin (H. Brindle) 72

Pentamethylentetrazol (Cardiazol) (J. J. L. Zwikker) 72

Adrenalin (G. Weller. M. Tropp und P. Kraisman) 73

Chloralhydrat (M. Schapiro) 74

Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure (I. Floderer) 160

Bestimmung und Nachweis von Citral (J. Bougault und E. Cattelain) 160

Bestimmung des Alkoholgehaltes in Franzbranntweinen (P. Menyharth) 240

Seite
Pyramidon (M. Wagenaar. N. Schoorl) 376
Phenolbestimmung in Salicylsäure (K. D. Schtscherbatschew) 377
Bestimmung von Campher und Hexeton (R. Wolstadt) . . . 377
Bestimmung des Silbers in Arzneimitteln (G. Antoine) 378
Baljetsche Farbreaktion der Digitaliskörper (L. Lendle und W. Schmelzer. H. Baljet) 378
Prüfung von Arzneimitteln (L. Rosenthaler) 378
Bestimmung der Seife in Arzneimitteln (W. Stüwe) 379
Gehaltsbestimmung von Phenol (G. L. Jenkins und M. F. Dunker) 379
Bestimmung von Allylsenföl (H. Kaiser und E. Fürst) . . . 380
Untersuchung von Ichthyol (S. M. Bolotnikow) 380
Bestimmung von Glycerin (M. Fatome. P. Fleury und M. Fatome) 381
Prüfung von Zinkkautschukpflastern (O. Schmatolla) 381
Prüfung des Strontiumbromids (A. Bernard) 381
Gehaltsbestimmung der Ferrocarbonat-Pillenmasse (J. C. Krantz jun. und C. J. Carr) 382
Gehaltsbestimmung von Nitroglycerintabletten (W. Smith. H. O. Meek) 382

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Vitamin C (J. H. Roe, V. N. Bukin. S. Dietrich und G. Hundhausen. E. Becker und J. di Gleria. K. Hinsberg und R. Ammon. W. Tschopp. A. Jezler und W. Niederberger. R. R. Musulin und C. G. King) 74
Bestimmung von Vitamin A und Vitamin C (L. K. Wolff. J. Tillmans und L. J. Harris. L. J. Harris) 78

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Blausäure (P. R. Orella. J. A. Klaassen. M. T. François und N. Laffitte) 79
Nachweis von Barbitursäurederivaten (H. Kaiser. C. Strzyzowski. R. Fischer und O. Reisch) 383
Nachweis von Phenol in Nahrungsmitteln (C. Gerin) 383
Nachweis des Physostigmins (I. Malandrucco) 384
Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol (Martiusgelb), Dinitro-α-naphtholsulfosäure (Martiusgelb S) und Dinitro-α-phenol (H. Casier) 384
Vorkommen von schwefliger Säure und Formaldehyd in Leichenteilen (W. Specht) 384

Analyse von Pflanzenschutzmitteln.

II. Pyrethrum[1]).

Von

Walter Fischer.

Aus der Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 28. März 1938.]

Zu den wichtigsten Berührungsgiften für Insekten gehört zweifellos Pyrethrum, das sind die gemahlenen Blütenköpfe bestimmter Chrysanthemumarten, insbesondere Chrysanthemum cinerariaefolium. Als wirksame Bestandteile sind die beiden Pyrethrine I und II anzusehen, die H. Staudinger und L. Ruzicka[2]) als Ester des Pyrethrolons und der Chrysanthemum-monocarbonsäure (I) bzw. des Chrysanthemum-dicarbonsäure-monomethylesters (II) erkannt haben. In der vorliegenden Arbeit sollen die bei der Verseifung der Pyrethrine entstehenden Säuren kurz als Säure I und II bezeichnet werden. Zur analytischen Bestimmung des Gesamtpyrethrins wie auch der einzelnen Pyrethrine sind von verschiedener Seite Verfahren ausgearbeitet worden, deren nochmalige Aufzählung oder Beschreibung an dieser Stelle sich erübrigt, weil schon mehrfach Zusammenstellungen und kritische Besprechungen der verschiedenen Methoden gebracht worden sind[3]).

Als wichtigste Verfahren können die Kupferreduktionsmethode von C. B. Gnadinger und C. S. Corl[4]) zur Bestimmung lediglich der Gesamtpyrethrine und die Säuremethode von H. Staudinger und H. Harder[5]) zur Bestimmung der einzelnen Pyrethrine angesehen werden. Für diese Methode haben z. B. H. A. Seil[6]) und J. Ripert[3]) verbesserte Ausführungsformen angegeben. Das Verfahren von Gnadinger und Corl ist zur Analyse von Pyrethrum und pulverförmigen Pyrethrumzubereitungen recht geeignet, nicht jedoch ohne weiteres für flüssige, insbesondere ölhaltige Erzeugnisse. Will der Pflanzenschutzmittel-Chemiker alle Pyrethrum enthaltenden Präparate nach dem gleichen Verfahren untersuchen,

---

[1]) I. Mitteilung: Dinitrokresol, diese Ztschrft. **112**, 91 (1938). Hier muß es heißen „Eingegangen am 1. Februar **1938**“ statt „1937“. — [2]) Helv. Chimica Acta **7**, 177 (1924); vgl. auch diese Ztschrft. **100**, 318 (1935). — [3]) Vgl. z. B. C. B. Gnadinger, Pyrethrum flowers, S. 269 (1933). J. Ripert, Ann. falsific. **28**, 27 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 457 (1936); Ann. falsific. **29**, 344 (1936). D. Mann, Chem. Ztg. **60**, 147 (1936). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3054 (1930); vgl. diese Ztschrft. **100**, 320 (1935). — [5]) Ann. Acad. Sci. Fennicae A **29**, 3 (1927); vgl. diese Ztschrft. **100**, 319 (1935). — [6]) Soap, **10**, 89, 111 (1934); vgl. diese Ztschrft. **108**, 144 (1937).

so muß er sich notgedrungen der Säuremethode, etwa in der Seilschen Form, bedienen, obwohl gerade gegen diese mehrfach kritische Einwände erhoben worden sind.

Am schwersten dürften vielleicht die kritischen Untersuchungen von F. Wilcoxon[1]) wiegen. Dieser Autor wies einerseits nach, daß die reine Säure I unter den Arbeitsbedingungen von Seil niemals quantitativ im Wasserdampfdestillat wiedergefunden wird. Andererseits zeigte Wilcoxon, daß bei der Analyse von Pyrethrum nach Seil fremde Säuren mit erfaßt werden. Im Endergebnis soll der erste Effekt den zweiten überwiegen, so daß etwas zu geringe Mengen an Pyrethrin I gefunden werden. Trotz dieser anscheinend berechtigten Einwände ist die Seilsche Methode nach meinen Erfahrungen für die lediglich vergleichende Kontrolle der gleichbleibenden Zusammensetzung von Handelspräparaten brauchbar und so lange unentbehrlich, wie ein anderes, auf alle Pyrethrumzubereitungen anwendbares Verfahren nicht bekannt ist.

Die Frage nach dem Verhältnis der Giftwirkung beider Pyrethrine ist noch nicht endgültig geklärt. Die Mehrzahl der Angaben läßt aber den Schluß zu, daß dem Pyrethrin I die größere Bedeutung zukommt. Besonders zur raschen Gewinnung eines Urteils über pyrethrumhaltige Insektizide wären also auch solche Verfahren geeignet, die nur Pyrethrin I zu bestimmen gestatten. Ein derartiges Verfahren hat F. Wilcoxon[2]) beschrieben. Er benutzt die von Seil[2]) entdeckte Reduktion von Denigès-Reagens (Mercurisulfat + Schwefelsäure) und titriert das ausgeschiedene Mercurosulfat mit 0,01 m-Kaliumjodatlösung. Die Methode folgt der Seilschen nur im ersten Teil der Analyse und kann dann auf die Wasserdampfdestillation zur Trennung der beiden Säuren verzichten. Hierdurch werden Verluste an Säure I vermieden. Leider erfordert das Verfahren Ansätze mit 50—70 *mg* Pyrethrin I. Solche Mengen stehen dem Chemiker, der meist nur kleine Proben von Pflanzenschutzmitteln zu untersuchen und zu vergleichen hat, nicht immer zur Verfügung.

Für die Erfassung kleinster Substanzmengen eignen sich vorzugsweise colorimetrische Verfahren. Die Reduktion des Denigès-Reagenses durch Säure I ist zwar von der Entstehung einer anfangs rosaroten, dann violetten, blauen, grünen und endlich gelben Färbung begleitet, doch sollen diese Färbungen nach Wilcoxon wegen ihrer Vergänglichkeit zur quantitativen Auswertung nicht geeignet sein. In längeren Versuchsreihen habe ich zeigen können, daß dies nicht zutrifft. Allerdings sind zur Erzielung einigermaßen reproduzierbarer Farbwerte bestimmte Konzentrationsverhältnisse sowie gewisse Arbeitsbedingungen peinlich genau einzuhalten. Die Intensität und die Spezifität der Reaktion sind so wertvoll für die Beseitigung von Unsicherheiten in qualitativer und quantitativer

[1]) Contrib. Boyce Thompson Inst. 8, 175 (1936). — [2]) a. a. O.

Hinsicht, daß gewisse, z. Z. noch nicht ganz vermeidbare Schwankungen in den Einzelwerten in Kauf genommen werden können. Auf besondere Vorteile des neuen Farbmeßverfahrens soll zum Schluß noch eingegangen werden.

Ausgangsmaterial für die Reaktion sind im allgemeinen genau neutralisierte wäßrige Lösungen der Säure I, wie sie bei der Ausführung der titrimetrischen Bestimmung nach Seil anfallen. Gibt man eine solche Lösung unter Eiskühlung zu einer Mischung von Denigès-Reagens und Schwefelsäure, so entsteht sofort eine lachsrote bis rosenrote Lösung, die je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch die oben genannten Färbungen durchläuft. Unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen können auch gefärbte Niederschläge auftreten. Versucht man die Färbungen hinter verschiedenen Farbfiltern zu messen, so werden naturgemäß zeitlich verschieden liegende Maxima der Auslöschung je nach dem Spektralbereich des verwendeten Filters erhalten. Das sich ziemlich spät einstellende Maximum in Blau konnte durch Messung im Leifo-Colorimeter (Leitz, Wetzlar) mit Filter L 570 (gelb) ebensogut für die Analyse benutzt werden wie das früher auftretende Maximum im rötlichen Bereich durch Messung mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange unter Verwendung eines Grünfilters.

Die nähere Untersuchung der Reaktion hat gelehrt, daß die Konzentration an freier Schwefelsäure in der Reaktionsmischung einen viel größeren Einfluß auf die Farbtiefe ausübt als die Konzentration an Mercurisulfat. Die Erhöhung der Menge freier Schwefelsäure auf das 1,2fache ließ beispielsweise den Extinktionsmodul auf das 2,4fache ansteigen. Das Abmessen der konz. Schwefelsäure muß demnach mit besonderer Sorgfalt erfolgen. Da aber ein Überschuß an freier Schwefelsäure Ausfällung von Quecksilbersalzen bewirkt, die sich bei Raumtemperatur nicht mehr in Lösung bringen lassen, muß bei der Wahl der Konzentrationsverhältnisse ein Kompromiß geschlossen werden. Ich glaube, durch zahlreiche Versuche diejenigen Bedingungen ermittelt zu haben, die bei Vermeidung bleibender Niederschläge die größte Farbtiefe erzielen lassen.

Eine große Klippe für das Gelingen der Analyse ist die Lichtempfindlichkeit der Färbungen. Eine im Dunkeln entwickelte tiefblaue Färbung kann im hellen Licht je nach dessen Intensität in einem Zeitraum von nur wenigen Sekunden völlig ausbleichen. Lösungen, deren Färbung noch in der Bildung begriffen ist, können im Licht hellgelb werden, danach im Dunkeln sich aber in dem Ausmaß wieder bläuen, als noch umsetzungsfähige Säure I vorhanden ist. Dieses Spiel zwischen Färbung und Entfärbung läßt sich mehrfach wiederholen. Jeder durch Licht zerstörte Anteil der Färbung ist aber für die Messung verloren.

Beim Arbeiten in gedämpftem Licht tritt die Lichtempfindlichkeit immerhin so wenig in Erscheinung, daß sie leicht übersehen werden kann. Sie wurde aus diesem Grunde von mir auch erst nach längerer Beschäftigung mit der Reaktion aufgefunden. Nachdem ihr durch Fernhaltung helleren Tageslichtes und durch sehr kurz dauernde Belichtung im lichtelektrischen Colorimeter Rechnung getragen worden war, verschwanden gewisse, bis dahin unerklärliche Schwankungen weitgehend.

Die Messung der Färbungen kann wie erwähnt im optischen Absolutcolorimeter „Leifo" oder im lichtelektrischen Colorimeter nach Lange erfolgen. Man könnte geneigt sein, dem erstgenannten Gerät den Vorzug zu geben, weil es bei der Messung geringere Lichtmengen durch die Farblösung wirft. Trotzdem bevorzuge ich in der Praxis das lichtelektrische Gerät, weil die Messungen weniger anstrengend sind. Da der genaue Zeitpunkt des Farbmaximums niemals mit Sicherheit vorausbestimmt werden kann, ist nämlich bei jeder Analyse eine größere Reihe von Ablesungen nötig. Diese müssen bei dem lichtelektrischen Gerät allerdings mit größtmöglicher Geschwindigkeit ausgeführt werden, was die Natur des Gerätes auch in besonders hohem Maße gestattet. Zwischen den einzelnen Ablesungen ist die Lichtquelle sofort abzuschirmen.

Zur Auswertung der Messungen sind Eichkurven notwendig, welche die Beziehung zwischen den Maximalextinktionen und den titrimetrisch nach Seil ermittelten Pyrethrin I-Werten darstellen. Diese Kurven sind für jedes Colorimeter und jede Filterart gesondert festzulegen. Es empfiehlt sich, hierfür den Meßbereich von 0,008—4,0 *mg* Pyrethrin I je Kubikzentimeter Titrationsendlauge (nach Seil) nicht zu überschreiten.

Ich war bei der Herstellung der Eichkurven nicht im Besitz der reinen Säure I, sondern stets auf die bei der Analyse von Seil anfallenden Destillate aus den Pyrethrumblüten verschiedenster Herkunft angewiesen. Tatsächlich gaben verschiedene Pulver nicht völlig übereinstimmende Eichkurven, auch dann nicht, wenn die Titrationswerte korrigiert wurden (siehe unten). Dies könnte man nach Wilcoxon mit der Anwesenheit und titrimetrischen Miterfassung kleinerer Mengen fremder Säuren erklären. Solche störenden Säuren würden die Eichkurve in Richtung auf die Abszisse verlagern. Aus dem Umstand, daß die Eichkurven bei einigen der analysierten Pyrethrumpulver doch nahezu zusammenfallen und auch gerade im Gebiet der höhergelagerten Kurven liegen, kann die Berechtigung abgeleitet werden, diese höchsten erzielbaren Werte für die endgültige Eichkurve zu benutzen. Dies stimmt mit der Forderung überein, auffallend niedrige Einzelwerte nicht zu berücksichtigen, weil solche trotz aller Vorsicht bei der erheblichen Lichtempfindlichkeit der Färbungen hin und wieder noch auftreten können.

Verfolgt man die Übereinstimmung zwischen colorimetrisch und titrimetrisch ermittelten Pyrethrin I-Werten in solchen Fällen, in denen

ein Verbrauch von weniger als 1 *ccm* 0,02 n-Lauge zu verzeichnen ist, so wird eine mit sinkendem Laugeverbrauch zunehmende Abweichung zwischen beiden Werten auffallend. Die Unterschiede werden jedoch wesentlich kleiner, wenn von dem Laugeverbrauch in jedem Fall 0,2 *ccm* abgezogen werden. Bei starkem Laugeverbrauch macht sich diese Korrektur dann kaum bemerkbar. Werden aber bei der Analyse beispielsweise nur 0,4 *ccm* verbraucht, so beträgt die Korrektur bereits 50% des Wertes. Die Größe des Korrekturbetrages ist rein empirisch. Da auch bei Verwendung von frisch neutralisiertem Petroläther die Notwendigkeit zur Korrektur bestand, führe ich die Erscheinung nicht auf eine Acidität des Petroläthers, sondern auf Kohlensäure zurück. Hierdurch wird auch verständlich, daß die Korrekturgröße nicht konstant sein kann, sondern ein empirischer Durchschnittswert ist. Die Diskrepanzen zwischen beiden Verfahren werden somit nur verringert, nicht völlig aufgehoben.

In jedem Fall ist dem colorimetrischen Wert als einem durch fremde Säuren einschließlich Kohlensäure nicht beeinflußten Wert die höhere Sicherheit zuzuschreiben. Fällt der titrimetrische Pyrethrin I-Wert auch nach Anbringung der genannten Korrektur noch wesentlich höher aus als der colorimetrische Wert, so liegen titrimetrisch miterfaßte andere Säuren, etwa aus Ester-Riechstoffen, vor.

Arbeitsvorschrift.

Gewinnung der neutralisierten Lösung von Säure I nach Seil.

Wenn eine Kontrolle der Farbwerte durch die Titration beabsichtigt ist, geht man zweckmäßig von solchen Mengen Pyrethrum oder pulverförmigen Pyrethrum-Zubereitungen aus, die nicht weniger als 15 *mg* Pyrethrin I enthalten (Seil gibt 12,5 *g* Pyrethrum an). Soll nur die Farbmessung durchgeführt werden, so genügen Proben mit durchschnittlich 0,5 *mg* Pyrethrin I. Um Doppelbestimmungen zu ermöglichen, geht man jedoch besser von etwas größeren Mengen aus.

Man extrahiert das Pulver im Soxhletapparat mit reinem Petroläther vom Siedepunkt 30—50° mindestens 8 Stdn. Der Petroläther wird bei höchstens 60° verjagt und sein Rückstand mit 10—15 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Natronlauge 1—2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man spült mit etwa 150 *ccm* Wasser in einen 250 *ccm*-Meßkolben, schüttelt mit 1 *g* Kieselgur (reinst) durch, gibt 10 *ccm* 10%ige Bariumchloridlösung zu und füllt mit Wasser auf. 200 *ccm* Filtrat werden mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und in einer Schliffapparatur mit Wasserdampf destilliert. Der Kolben ist dabei so zu erhitzen, daß die Flüssigkeit auf etwa 15—20 *ccm* eingedampft wird und daß gleichzeitig etwa 50 *ccm* übergehen, die in einem Scheidetrichter aufgefangen werden.

Man schüttelt das Destillat zweimal mit je 50 *ccm* Petroläther (reinst), den Petroläther dann zweimal mit 10 *ccm* Wasser aus. 15 *ccm* Wasser

werden im Jodkolben mit 0,02 n-Natronlauge (Indikator Phenolphthalein) neutralisiert; nach Zusatz des Petroläthers wird unter Schütteln mit 0,02 n-Natronlauge titriert. 1 *ccm* 0,02 n-Natronlauge entspricht 6,6 *mg* Pyrethrin I.

Colorimetrische Bestimmung.

Die titrierte Lösung wird vom Petroläther getrennt und auf ein solches Volumen aufgefüllt, daß gemäß Titration in 1 *ccm* die 0,1 *mg* Pyrethrin I entsprechende Säuremenge enthalten ist. Man versetzt nun in einem kleinen Erlenmeyerkolben 2,00 *ccm* verdünntes Denigèsreagens (5 *g* Quecksilberoxyd werden in 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 220 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung wird filtriert) mit 3,00 *ccm* Schwefelsäure (D 1,835), kühlt in Eis ab (Niederschlag) und läßt im Verlauf von etwa 1 Min. unter Eiskühlung bei sehr gedämpftem Licht, am besten bläulichem Licht, 4,00 *ccm* der aufgefüllten Lösung des Natriumsalzes von Säure I zutropfen. Die Mischung wird sofort auf 25° erwärmt und in die Küvette eines Leifo-Colorimeters (Leitz, Wetzlar) gegossen, sobald sich der Niederschlag durch dauerndes Schütteln bei 25° ganz gelöst hat. Alle Handhabungen sollen bei möglichst gedämpftem Licht stattfinden. Man mißt mit dem Filter L 570 in Abständen von 1 Min., bei sehr dünnen Lösungen in größeren Zeitabständen, bis die Extinktion ein deutliches Maximum durchschritten hat. Der bisweilen erst nach 1 Stde. erreichte Maximalwert ist maßgebend. Die Eichkurve wird mit frischem Pyrethrum angelegt, von dem man einen größeren Ansatz, etwa 60 *g*, analysiert.

Bei Verwendung eines lichtelektrischen Colorimeters nach Lange darf das Gerät mit keiner zu starken Lampe ausgerüstet sein. Man nimmt 4 *ccm* Quecksilberreagens, 6 *ccm* Schwefelsäure und 8 *ccm* der zu prüfenden Lösung, verwendet die Küvette von 10 *mm* Schichtdicke und Grünfilter. Zwischen den Ablesungen ist die Lampe sofort auszuschalten oder die Küvette durch einen Pappstreifen zu verdunkeln.

Die Analyse flüssiger Zubereitungen mit Petroleum, Ester-Riechstoffen, Emulgatoren und dergl. erfolgt grundsätzlich wie oben beschrieben. Die Vorbehandlung ist aber je nach den Bestandteilen des Präparates verschieden. Petroleumlösungen ohne Ester-Riechstoffe werden direkt mit der alkoholischen Lauge verseift, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Alkohol. Alle Mittel mit Ester-Riechstoffen müssen vor der Analyse durch Wasserdampfdestillation nach Seil von den flüchtigen Estern quantitativ befreit werden, was Pyrethrinverluste bis zu 50% verursachen kann. Für die Colorimetrie ist diese Esterentfernung nicht notwendig. Seifen kann man durch Magnesium- oder Calciumchlorid ausfällen. Die Abtrennung von türkischrotölartigen Emulgatoren kann durch Ausfällen mit viel Aceton (gegebenenfalls unter Zusatz von $CaCl_2$-Pulver) oder durch Petrolätherextraktion der mit viel Sand zu einer nur wenig feuchten Mischung verriebenen Substanz versucht werden. Für

die einwandfreie Durchführung der Analyse nach Seil sind oft auch Kombinationen aller dieser Verfahren notwendig, z. B. Sandextraktion, dann Verjagen des Petroläthers, dann Fällen mit viel Aceton, dann Verjagen des Acetons, dann Wasserdampfdestillation (Calciumchloridzusatz), dann Ausschütteln des Destillationsrückstandes mit Petroläther. Durch direkte Verseifung des Mittels mit alkoholischer Lauge und colorimetrische Pyrethrin I-Bestimmung lassen sich diese Umwege oft vermeiden. Die Titration dient bei einer derartigen direkten Analyse nur zur ungefähren Orientierung über den Gehalt. Das Ergebnis der Titration darf nicht als Pyrethrin ausgewertet werden.

Das Verfahren erscheint kompliziert, sowohl wegen des dazu erforderlichen Absolutcolorimeters als auch wegen der Arbeitsweise im halbdunklen Raum. Zweifellos wird sich die Ausführung nicht in jedem Laboratorium ohne weiteres ermöglichen lassen. Diesen Schwierigkeiten stehen aber entschiedene Vorteile gegenüber.

Es war nicht leicht, zuweilen auch unmöglich, in Pflanzenschutzmitteln mit zweifelhaftem und niedrigem Pyrethringehalt dessen Größe mit Sicherheit titrimetrisch zu bestimmen, weil manchmal lediglich aus einem Verbrauch von wenigen Zehntel-Kubikzentimetern 0,02 n-Lauge auf das Vorliegen und die Menge des Pyrethrin I geschlossen werden mußte. Die Spezifität und Empfindlichkeit der Färbung mit Quecksilbersulfat schließt jedoch Zweifel in qualitativer und quantitativer Hinsicht aus.

Es liegt nahe, die Spezifität der Färbung zur Vereinfachung des Analysenganges auszunutzen. Säure II gibt unter den oben beschriebenen Arbeitsbedingungen nur eine schwache Gelbfärbung. An sich würde also auch in einem Gemisch beider Säuren Pyrethrin I zu bestimmen sein, wodurch die Trennung durch Wasserdampfdestillation überflüssig und eine Quelle des Pyrethrin I-Verlustes ausgeschaltet wäre. Leider scheint das Zustandekommen der Färbung nicht nur durch Licht, sondern auch durch verschiedene Stoffe (beispielsweise Aceton) beeinflußt zu werden. Die bisherigen Versuche, Pyrethrin I unter Umgehung der Wasserdampfdestillation colorimetrisch zu bestimmen, führten wegen oftmaligen Ausbleibens der Färbung nicht zu den gewünschten Erfolgen. Die Frage soll jedoch experimentell noch weiter bearbeitet werden. Entsteht eine Färbung, so ergeben sich höhere Pyrethrin I-Werte als nach Anwendung der Wasserdampftrennung. Dies ist nach den Angaben von Wilcoxon auch zu erwarten.

Eine wesentliche Erleichterung der Analyse ist es jedenfalls, daß man feste und flüssige Pyrethrummittel ohne Petrolätherextraktion oder andere Vorbereitungen (siehe oben) einer direkten Verseifung unterwerfen kann, wenn man die Pyrethrin I-Werte colorimetrisch ermittelt. Die Werte pflegen zwar ohne Extraktion höher auszufallen als mit Extraktion. Den Ursachen für diesen Unterschied soll noch nachgegangen

werden. Vielleicht ergeben sich hierbei Möglichkeiten, Zersetzungen von Pyrethrum infolge Lagerung festzustellen.

Titriert man einen Petrolätherextrakt direkt mit 0,02 n-Lauge, so ist stets ein recht erheblicher Laugeverbrauch zu verzeichnen. Dieser ist zwar zum größeren Teil auf irgendwelche Pflanzensäuren, zum kleineren Teil (etwa $^1/_5$—$^1/_{20}$) aber stets auf Säure I zurückzuführen, wie sich colorimetrisch einwandfrei feststellen läßt. Es scheint danach, daß im Pyrethrum stets ein gewisser Teil der nach Seil bestimmbaren Säure I bereits vor der Verseifung mit Lauge in freiem Zustand vorliegt.

Die hohe Empfindlichkeit der Farbreaktion kann sehr wertvoll sein, wenn nur kleine Mengen zur Verfügung stehen. 0,1 *mg* Pyrethrin I kann man noch ohne besondere Schwierigkeiten colorimetrisch bestimmen. Das neue Verfahren benötigt also etwa den hundertsten Teil der Menge, die eine Pyrethrinbestimmung nach Seil erfordert und etwa den fünfhundertsten Teil der zu einer Bestimmung nach Wilcoxon nötigen Menge.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues empfindliches colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Pyrethrin I, dem hauptsächlich wirksamen Bestandteil von Pyrethrum, beschrieben. Die Analyse beruht auf der von Seil angegebenen Abtrennungsweise der Chrysanthemummonocarbonsäure. Sie ist also mit den gleichen Fehlern behaftet wie dieses Verfahren, hat aber vor ihm die Spezifität der Reaktion und hohe Empfindlichkeit voraus. Die Erfassungsgrenze liegt bei weniger als 0,1 *mg* Pyrethrin I.

Rauminhaltsformel für die p_H-Berechnung bei Verwendung eines einfachen Colorimeterkeiles.

[Beitrag zur Analyse von Kohlensäure-Bicarbonatlösungen[1])].

Von

Dr. Koloman Keller.

Aus der Physikotherapeutischen Abteilung des St. Stephanspitals in Budapest.

[Eingegangen am 21. März 1938.]

In den letzten Jahren habe ich zahlreiche colorimetrische Bestimmungen in kohlensäurehaltigen Bicarbonatlösungen mittels des Helligeschen Keilcolorimeters ausgeführt. Die Bestimmungen wurden auf Grund des Verfahrens von L. Michaelis und A. Gyémánt[2]) in Gegenwart von

[1]) Vorgetragen in der Königlich Ungarischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft (Physiologische und pathologische Sektion) am 13. Mai 1937. — [2]) Biochem. Ztschrft. **109**, 165 (1920); vgl. hierzu diese Ztschrft. **69**, 217 (1926).

einfarbigen Indikatoren ausgeführt; die Farbenvergleichung wurde aber nach dem Vorschlag von J. Holló und St. Weiss[1]) nicht in offenen Reagensgläsern, sondern in geschlossenen Colorimeter-Küvetten ermittelt.

In geschlossenen Küvetten zeigen die einfarbigen Indikatoren (hauptsächlich m-Nitrophenol) in kohlensäurehaltigen Bicarbonatlösungen eine zeitweilig dauerhafte Farbenbeständigkeit auch dann, wenn es sich um einen ziemlich hohen Kohlendioxydgehalt handelt. In offenen Reagensgläsern ändert sich die Farbe wegen des in einigen Minuten eintretenden Kohlendioxydverlustes rasch. Die beobachtete Farbenbeständigkeit in den geschlossenen Küvetten regte mich an, nach einer Rechnungsformel zu suchen, die aus den abgelesenen Farbskalengraden auch den eigentlichen p_H-Wert der Lösungen ermitteln läßt. Bis jetzt konnte man, obwohl das Verfahren mittels der Küvetten im Prinzip mit dem Verfahren von Michaelis und Gyémánt identisch ist[2]), die p_H-Werte der Lösungen nicht ausrechnen; in der zur Berechnung gebrauchten Massenwirkungsformel, besonders in deren logarithmischer Form, kommen nämlich die Volumverhältnisse der verwendeten Indikatoren vor, die Farbskalengrade des Keiles sind aber allein — da sie keine Angaben über den Rauminhalt machen — zur Berechnung der p_H-Werte nicht geeignet. Ich versuchte daher, die abgelesenen Farbskalengrade in irgendeiner Weise so umzubilden, daß sie für den genannten Zweck brauchbar werden.

Bei dieser Umbildung leitete mich der folgende Gedankengang:

Die Berechnung des p_H-Wertes geschieht bei Verwendung von einfarbigen Indikatoren auf Grund der nachstehenden Formel von Michaelis: $P_H = P_K + \log \frac{F}{1-F}$. In dieser Formel ist der Wert von F (dem „Farbgrad") in allen Fällen ein echter Bruch, dessen Zähler sowohl als auch der Nenner einem gewissen bestimmten Rauminhalt der miteinander zu vergleichenden Indikatorlösungen entspricht. Die Frage ist daher, wie dieses Volumverhältnis bei einem einzelnen Farbskalengrad in solchen Küvetten bestimmt werden kann, die nur einen gemeinsamen Hohlraum besitzen. Wie groß sollen die aus dem Hohlraum der Keilküvette

[1]) Ztschrft. f. klin. Med. **97**, 131 (1923); Ung. med. Arch. **25**, 301 (1924). — [2]) Die p_H-Messung irgendeiner Flüssigkeit wird in Gegenwart eines einfarbigen Indikators, z. B. p-Nitrophenol, folgendermaßen ausgeführt: Wir versetzen 5 *ccm* dieser Flüssigkeit mit z. B. 0,5 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von p-Nitrophenol. Die Flüssigkeit wird dadurch schwach gelb gefärbt. Nun nehmen wir 5 *ccm* einer verdünnten, etwa 0,01 n-Natronlauge und probieren, wieviel Indikator zur Erreichung der gleichen Farbtiefe hinzugefügt werden muß. Wir finden z. B. 0,01 *ccm*. Dann ist $F = \frac{0{,}01}{0{,}5}$; dieser Wert wird in die sogleich mitzuteilende Formel eingesetzt, wodurch unmittelbar der p_H-Wert erhalten wird.

und des fixen Glastrogs herauszuschneidenden Rauminhalte sein, damit das Volumenverhältnis, also der Wert von F, berechnet werden kann? Die gesuchte Größe bildete ich gedanklich in folgender Weise: Stellt man sich vor, daß der Hohlraum des vertikal stehenden Colorimeterkeiles mit horizontalen Flächen, entsprechend der Skalengradeinteilung des Colorimeters, in 100 gleiche Abschnitte geteilt wird, dann erhält man 100 kleine Parallelepipedone, deren Höhe gleich ist und etwa 1,08 *mm* beträgt; dagegen werden die horizontalen Grenzflächen von dem breitesten Ende des Keiles angefangen fortwährend schmäler. Der Rauminhalt der einzelnen Parallelepipedone hängt also bei gleicher Höhe nur von dem Flächeninhalt der horizontalen Teilungsebenen ab. Die Größe einer jeden Grenzfläche wird wiederum durch jene Tiefe des Keiles bestimmt, die an dem entsprechenden Querschnitt gemessen wird (Abb. 1).

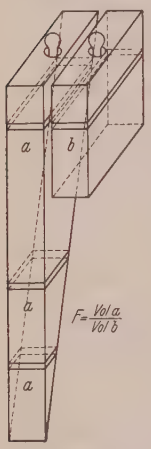


Abb. 1.

An der von mir gebrauchten Keilküvette beträgt die Tiefe am breitesten Ende 13 *mm*, an dem schmalsten Ende weniger als 1 *mm*; zwei nebeneinander liegende Parallelepipedone an einem jeden Skalengrad unterscheiden sich also voneinander hinsichtlich ihres Rauminhaltes um den Faktor 0,13. Es ist selbstverständlich, daß dieser Koeffizient für jede einzelne Keilküvette durch Abmessung der Tiefe am breitesten Ende für sich einzeln festzustellen ist.

Nach diesen Festsetzungen gestaltete sich meine Aufgabe folgendermaßen: Es war zunächst der Wert von F zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß der Zähler des Bruches durch den Rauminhalt jenes kleinen Parallelepipedons dargestellt wird, das dem abgelesenen Skalengrad entspricht; der Nenner wird erhalten durch den Rauminhalt, der aus dem Hohlraum des fixen Glastrogs abzugrenzen ist. Ich verfuhr in der Abgrenzung des Rauminhaltes des letzteren so, daß die Tiefe des fixen Glastrogs in jener Horizontalebene bestimmt wurde, die die Höhe des Beobachtungsfensterchens halbiert. Diese Tiefe wird in Millimetern ausgedrückt; sie betrug in unserem Fall 12 *mm*. Ferner bemerke ich, daß vom Gesichtspunkt unserer Volumberechnung aus das obere breite Ende der Keilküvette mit 100, dagegen das untere schmale Ende mit 0 zu bezeichnen ist. Die Skaleneinteilung der Colorimeter ist im allgemeinen eine umgekehrte; ich mußte daher die abgelesenen Skalengrade von 100 abziehen. Es war ferner noch der jeweilige Verdünnungsgrad der Indikatorlösung in der Keilküvette in Betracht zu ziehen; aber wie groß auch immer dieser Verdünnungsgrad ist, so ist doch verständlich, daß er als Faktor immer in den Nenner kommt. In solcher Weise gelang es mir, bezüglich der Colorimeterkeile zu der folgenden allgemeinen Formel für F zu kommen:

$$F = \frac{(100 - \text{Skalengrad}) \times \left(\frac{\text{Größte Tiefe des Keiles in mm}}{100}\right)}{(\text{Tiefe des kleinen Troges in der Blickrichtung in mm}) \times (\text{Verdünnungsgrad des Indikators})}$$

Bei Berücksichtigung der von mir gebrauchten Küvetten und Indikatorenverdünnung z. B. im Fall von m-Nitrophenol, konnte die Formel wie folgt umgebildet werden:

$$F = \frac{(100 - \text{Skalengrad} \times 0.13}{12 \times 10}.$$

Diese Formel wurde also auf Rauminhalte aufgebaut, die in der Wirklichkeit nicht existieren. Aus ihr kann der Wert von F für die oben erwähnte Formel von Michaelis tadellos berechnet werden; ob sie praktisch zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration brauchbar ist, war experimentell zu entscheiden. Zu diesem Zwecke colorimetrierte ich serienweise Bicarbonatlösungen, die freie Kohlensäure in verschiedener Menge enthielten, und verglich die mittels meiner Formel bestimmten Werte für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit denjenigen, die auf Grund des Massenwirkungsgesetzes berechnet wurden. Eine genaue Übereinstimmung konnte ich natürlich nur dann erwarten, wenn das m-Nitrophenol als der am häufigsten gebrauchte einfarbige Indikator nicht zu konzentriert angewendet werden mußte, was ja wegen der schwachen Färbung des m-Nitrophenols nicht zu vermeiden und daher bei niedrigeren Kohlensäure-Konzentrationen mit größeren Fehlern der p_H-Werte verbunden ist. Auch von der elektrometrischen Kontrolle der p_H-Werte der einzelnen Lösungen konnte ich keinen Erfolg erwarten; es ist nämlich bekannt, daß die Indikatoren der Nitrophenolgruppe in der Wasserstoff-Elektrode zerfallen. In den Bicarbonatlösungen von niedrigerem Kohlensäuregehalt aber vermehren sich die Wasserstoff-Ionen nicht nur infolge des Säurefehlers des m-Nitrophenols, sondern es tragen zum Anwachsen auch jene Wasserstoff-Ionen bei, die infolge der Hydrolyse der Bicarbonate entstehen. Wenn die Kohlensäurekonzentration geringer als $^1/_{10}$ der Bicarbonatkonzentration ist, muß man nach den Berechnungen von I. M. Kolthoff[1]), eine verwickeltere Gleichung anstatt der einfachen Gleichung der Massenwirkung anwenden, um den in den Lösungen wirklich anwesenden Kohlensäure- oder Bicarbonatgehalt auszurechnen. Wenn nämlich die Kohlensäurekonzentration im Vergleich zur Bicarbonatkonzentration klein ist, spielt die Hydrolyse des Bicarbonates eine merkliche, nicht zu vernachlässigende Rolle. Die gesamte Menge Kohlensäure ist dann größer als die Menge freier Kohlensäure, welche wir b nennen und durch die Titration gefunden haben. Umgekehrt ist die gesamte Menge Bicarbonat kleiner als die Menge a, die durch Titration gefunden wurde. Kolthoff hat abgeleitet, daß

$$[CO_2] = b - a \times 1{,}2 \times 10^{-2} \text{ und } [HCO_3'] = 0.988\,a \text{ ist.}$$

[1]) Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 205 (1926).

Tabelle I.

Bezeichnung der Lösungen[1]:	CO_2-Konzentration in Mol	$\frac{CO_2}{HCO_3'}$: (HCO_3'-Konzentration 0,01 m)	P_H-Wert berechnet:	
			auf Grund der einfachen Gleichung des Massenwirkungsgesetzes	auf Grund der Kolthoffschen Korrektur
—	—	1:99	8,52	8,18
—	—	2,5:97,5	8,12	7,99
—	—	4:100	7,92	7,80
—	—	5:100	7,82	7,72
A	0,000625	6,25:100	7,72	7,64
—	—	10:100	7,52	7,46
1	0,00125	12,5:100	7,43	7,39
2	0,00188	18,8:100	7,25	7,22
3	0,0025	25,0:100	7,12	7,10
4	0,00375	37,5:100	6,95	6,93
B	0,005	50:100	6,82	6,81
D	0,01	100:100	6,52	6,51

[1]) Die untersuchten Lösungen wurden nach der Vorschrift von Holló und Weiss folgendermaßen bereitet: Sämtliche frisch bereitete Lösungen enthalten in 100 *ccm* 40 *ccm* einer $3^0/_{00}$igen m-Nitrophenollösung und 10 *ccm* einer 0,1 n-$KHCO_3$-Lösung; außerdem enthält die

A-Lösung: 2,5 *ccm* 0,025 n-Salzsäure + 2,5 *ccm* einer 0,025 n-$KHCO_3$-Lösung
1 „ 5,0 „ „ „ + 5,0 „ „ „ „ „
2 „ 7,5 „ „ „ + 7,5 „ „ „ „ „
3 „ 10,0 „ „ „ +10,0 „ „ „ „ „

p_H-Wert gefunden:		Unterschied zwischen den gefundenen und den mit Korrektur berechneten p_H-Werten:		Größe der notwendigen p_H-Korrektur:		Name des Untersuchers:
I.	II.	I.	II.	I.	II.	
m-Nitrophenol[2]) 40:4:100	m-Nitrophenol[3]) 20:2:100	m-Nitrophenol 40:4:100	m-Nitrophenol 20:2:100	m-Nitrophenol 40:4:100	m-Nitrophenol 20:2:100	
—	—	—	—	—	—	I. M. Kolthoff
—	—	—	—	—	—	„
—	—	—	—	—	—	„
—	—	—	—	—	—	„
7,26						
7,28	7,38					
7,24		(0,36)	(0,26)	—	—	K. Keller
—	—	—	—	—	—	I. M. Kolthoff
	7,24					
7,19 7,16	7,21	(0,23)	(0,16)	—	—	K. Keller
7,17 7,16	7,23					
7,08 7,06	7,13 7,11					
7,05 7,02	7,10 7,13	(0,16)	(0,12)	—	—	„
6,99 6,97	6,99					
6,95 6,99	6,97	0,11	0,11	+ 0,10	+ 0,10	„
6,87 6,86						
6,84 6,86	6,87					
6,87	6,87	0,07	0,06	+ 0,07	+ 0,06	„
6,81 6,74						
6,75	6,73	0,07 – 0,01	0,07	+ 0,04	+ 0,04	„
6,52 6,48		— 0,03			± 0,01	„
6,53	6,54	+ 0,02	+ 0,03	± 0,01		

4-Lösung: 15,0 *ccm* 0,025 n-Salzsäure + 15,0 *ccm* einer 0,025 n-$KHCO_3$-Lösung
B „ 20,0 „ „ „ + 20,0 „ „ „ „ „
D „ 10,0 „ 0,1 n- „ + 0,0 „ „ 0,1 n- „ „

[2]) In der Keilflüssigkeit fallen 4 *ccm* der m-Nitrophenollösung auf 100 *ccm* einer 0,01 n-NaOH-Lösung. Die Verdünnung des Indikators ist also eine 10fache.

[3]) Die Indikatorverdünnung ist auch in diesem Fall eine 10fache. Der Wert von P_K ist 8,33 (in bezug auf m-Nitrophenol).

Wenn man diese Korrektur anbringt, findet man fast genau die absoluten Mengen $[CO_2]$ und $[HCO_3']$, die anwesend sind. Dann kann man weiter zur Berechnung von $[H^+]$ wieder die gewöhnliche Gleichung anwenden:

$$[H^+] = \frac{[CO_2]}{[HCO_3']} \times 3 \times 10^{-7}.$$

Auf Grund dieser Korrektionsgleichungen berechnet dann Kolthoff die genaue Wasserstoff-Ionen-Konzentration und vergleicht sie mit der einfach berechneten. Um eine gut übersichtliche Verbindung zwischen meinen und seinen Lösungen zustande zu bringen, wendete ich dieselben Korrektionsgleichungen auch auf meine Lösungen an; ferner faßte ich die Versuchsangaben in einer gemeinsamen Tabelle zusammen (Tabelle I, S. 12/13).

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß ich die Wasserstoff-Ionen-Konzentration kohlensäurehaltiger Bicarbonatlösungen colorimetrisch in geschlossenen Küvetten bei Verwendung eines einfachen Keiles um so genauer bestimmen konnte, je größer — neben beständigem Bicarbonatgehalt — die Menge der freien Kohlensäure war. Ist das Verhältnis der molaren Konzentrationen von CO_3:Bicarbonat wie 25:100, so ist der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten p_H-Wert vom praktischen Gesichtspunkt aus schon verhältnismäßig gering. Die gefundenen p_H-Werte weichen von den auf Grund des Massenwirkungsgesetzes berechneten um so weniger ab, je größer der Kohlensäuregehalt ist. War das Verhältnis der Kohlensäure zum Bicarbonat in 0,01 molarer Konzentration dieser Bestandteile wie 100:100, so entsprach der gefundene p_H-Wert genau der erwarteten I. Dissoziationskonstante der Kohlensäure ($p_H = 6{,}51$).

Ist der Gehalt an freier Kohlensäure im Verhältnis zu dem an Bicarbonat sehr gering, so weichen die mit Hilfe des Keilverfahrens gefundenen p_H-Werte so stark von den berechneten Werten ab, daß sie nicht verwendbar sind. Die eingeklammerten p_H-Unterschiede der Tabelle I deuten an, welche p_H-Werte nicht gebraucht werden können. Ein einfacher Blick auf die Tabelle überzeugt davon, daß die Hydrolyse der Bicarbonate in den Lösungen, die verhältnismäßig geringe Mengen Kohlensäure enthalten, nicht so stark ist, daß die großen Unterschiede der gefundenen und berechneten p_H-Werte auf diesem Wege zu erklären wären[1]). Es ist unbestreitbar, daß in den Bicarbonatlösungen, die eine geringere Menge Kohlensäure enthalten, die aktuelle Reaktion durch m-Nitrophenol weitgehend in saurer Richtung verschoben wird. Den Indikator mußten wir nämlich behufs Erreichung des entsprechenden Farbgrades in ziemlich hoher Konzentration verwenden. Die Farbstärke der eine geringere Menge Kohlensäure enthaltenden Bicarbonatlösungen ist in Gegenwart

[1]) Nur die Lösungen, in denen das Konzentrationsverhältnis 1:99 beträgt, weisen eine Hydrolyse von beträchtlicher Stärke auf.

von m-Nitrophenol eine solche, daß sie bei der colorimetrischen Messung durch die Skalengrade ausgedrückt wird, die dem obersten, breiten Ende des Keiles entsprechen. Wir können also den obersten Teil des Keiles weder zur p_H-Bestimmung, noch zur Berechnung des Kohlensäure- oder des Bicarbonatgehaltes verwenden; wir müssen daher die diesem obersten, etwa $^1/_5$ des Keiles betragenden Teil entsprechenden Werte ausmustern.

Die p_H-Werte der Lösungen von größerem Kohlensäuregehalt können also, wie es die Tabelle beweist, mittels meiner „Volumformel" mit Verwendung des einfachen Keiles des Hellige-Colorimeters bestimmt werden. Die Bestimmungen beziehen sich auf ein genügend breites Intervall der Kohlensäurekonzentration. Daß die Übereinstimmung dieser Werte mit den berechneten nicht einem Zusammentreffen zufälliger Umstände, so z. B. einer Wirkung einander aufhebender Faktoren zugeschrieben werden kann, die eine scheinbare Genauigkeit der Ergebnisse geliefert hätten, bewies ich in der Weise, daß ich dieselben Lösungen in Gegenwart eines anderen einfarbigen Indikators colorimetrierte; die Konzentration dieses Indikators wich von der des vorigen ganz wesentlich ab, seine Empfindlichkeit war aber gegenüber den Versuchslösungen noch erheblich. Dieser gewählte andere Indikator war das p-Nitrophenol in einer wäßrigen Lösung von 0,1:100; es änderte sich außerdem auch der Verdünnungsgrad des Indikators in der Keilküvette. Wenn ich p-Nitrophenol verwendete, nahm die Volumformel die folgende Form an:

$$F = \frac{(100 - \text{Skalengrad}) \times 0{,}13}{12 \times 3}.$$

Die Richtigkeit der Volumformel bezüglich der p_H-Werte wurde durch meine Versuche bewiesen, wie es die hier folgende Tabelle II zeigt:

Tabelle II.

Bezeichnung der Lösung	CO_2-Konzentration in Mol	p_H-Wert gefunden mit m-Nitrophenol	p_H-Wert gefunden mit p-Nitrophenol	p_H-Wert (berechnet mit Kolthoffscher Korrektur)
B	0,005	6,74	6,70	6,81
C	0,00625	6,63	6,60	6,71
D	0,01	6,49	6,38[1]) 6,37	6,51
G	0,025	Lösung färbt sich kaum	6,06	6,11
H	0,04	„ „ „ „	5,83	5,92

[1]) Dieser Wert ist der einzige, der von den entsprechenden Werten der Serie in stärkerem Grade abweicht. Infolge seiner Abweichung kontrollierte ich diesen Wert wiederholt. Die Ursache der Abweichung konnte ich bisher nicht ermitteln. Praktisch stört diese nicht, weil bei dieser Kohlensäurekonzentration das m-Nitrophenol der geeignete Indikator ist.

Es ist aus der Tabelle zu ersehen, daß die gefundenen p_H-Werte bei Verwendung sowohl von m-Nitrophenol als auch von p-Nitrophenol nahe beieinander liegen. Berücksichtigt man den Umstand, daß die Empfindlichkeit dieser zwei Indikatoren größtenteils an verschiedener Stelle des p_H-Bereiches zur Geltung kommt, wird die Richtigkeit der Volumformel bestätigt. Auch die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den mittels der genauen Korrektur berechneten p_H-Werten ist ausreichend, da die p_H-Unterschiede von 0,10 bzw. die unterhalb dieses Betrages liegenden bei Kohlensäure-Bicarbonatlösungen entschieden als befriedigend bezeichnet werden müssen. Ich lenke dabei die Aufmerksamkeit auf die hohen Kohlensäurekonzentrationen der Tabelle II, die gleichsam die Fortsetzung der in der Tabelle I aufgezählten Konzentrationen bildet. In diesen Kohlensäure-Bicarbonatlösungen befinden sich die Konzentrationen der freien Kohlensäure in den mit G bzw. mit H bezeichneten Lösungen schon nahe an der überhaupt möglichen Grenzkonzentration der Kohlensäure in wäßrigen Lösungen. Nach I. M. Kolthoff kann nämlich die Kohlensäure in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur den Gehalt von 0,05 Mol nicht überschreiten; diesen Wert erreicht die mit H bezeichnete Lösung mit ihrer Konzentration von 0,04 Mol ja schon sehr nahe. Der Bicarbonatgehalt ist natürlich auch in diesen Lösungen derselbe, und zwar beträgt er 0,01 Mol.

Die Versuchsreihe mit p-Nitrophenol beweist hauptsächlich die Richtigkeit der Volumformel. Bei Verwendung dieses Indikators veränderten wir nämlich sämtliche integrierenden Angaben der Volumformel; es veränderte sich nicht nur der Verdünnungsgrad des Indikators und der gefundene Farbskalengrad, sondern auch der Wert des Indikatorexponenten. Trotzdem ergibt die endgültige Berechnung bei den erwähnten höheren Kohlensäurekonzentrationen einen annähernd genauen p_H-Wert.

Ich stellte bereits weiter oben fest, daß die p_H-Bestimmungen an dem breiteren, also alkalischen Ende des einfachen Keiles mit so großen Fehlern verbunden sind, daß sie als unbrauchbar abgelehnt werden mußten. Ich erforschte daher die Ursache, welche die Genauigkeit dieser Bestimmungen beeinflußt. Um sie zu erkennen, rechnete ich mittels meiner Formel die p_H-Werte der ganzen Länge des Keiles entlang aus. Der Keil stand selbstverständlich mit seinem breiteren Ende nach oben gerichtet. Bei der Berechnung berücksichtigte ich nur die p_H-Werte, die jedem fünften Skalengrad entsprechen. Die dabei erhaltenen interessanten Verhältnisse zeigt Tabelle III, S. 17.

Wenn ich in meiner Betrachtung von dem breiteren Ende des Keiles ausgehe, so ist zu erkennen, daß einem Höhenunterschied von fünf Skalengraden zunächst nicht mehr als ein 0,03—0,04 betragender p_H-Unterschied entspricht, was vom Gesichtspunkt der Genauigkeit der

Bestimmungen aus sehr befriedigend erscheint. Der Unterschied im p_H-Wert fängt etwa beim 40. Skalengrad an größer zu werden: von hier nimmt er beständig zu und erreicht in dem die ersten fünf Skalengrade umfassenden Gebiete den außerordentlich hohen Wert von 0,70. Dies macht selbstverständlich in diesem Keilbereich jede p_H-Bestimmung illusorisch, und zwar auch dann, wenn an der Keilspitze die Bedingungen für die Farbenablesung optimal wären. Ein einfacher Blick auf die Keilküvette überzeugt davon, daß die Ursache dieser Beobachtung in der Eigentümlichkeit der stereometrischen Konstruktion des Keiles liegt. Am dünneren Ende des Keiles nimmt nämlich der Rauminhalt von unten nach oben rapid zu, denn zwischen dem ersten und dem zehnten Skalengrad ist die Zunahme des Raumimhaltes eine zehnfache = 1000%ige; dagegen ist am breiten Ende des Keiles, z. B. zwischen den Skalengraden 90 und 100 die Zunahme

Tabelle III.

Skalengrad	p_H-Wert in bezug auf m-Nitrophenol	Unterschied im p_H-Wert	Skalengrad	p_H-Wert in bezug auf m-Nitrophenol	Unterschied im p_H-Wert
100	7,41	0,02	40	6,98	0,06
	7,39			6,92	
90	7,36	0,03	30	6,85	0,07
	7,33			6,78	
80	7,30	0,03	20	6,67	0,14
	7,27			6,53	
70	7,24	0,03	10	6,37	0,31
	7,21			6,06	
60	7,17	0,05	0	5,36	0,70
	7,12				
50	7,09	0,05			
	7,04				

nur eine 10%ige. Am dünnen Ende des Keiles ist also diese rasche Volumzunahme in den unregelmäßigen Abweichungen der p_H-Werte zu bemerken. Das unterste schmale Ende des Keiles, das wegen der geringen Schichttiefe der Flüssigkeit so wie so nicht gebraucht wird, ist also auch wegen der rapiden Zunahme seines Rauminhaltes zur p_H-Messung nicht geeignet. Es bleibt nun als das günstigste Gebiet für die Farbenablesungen der mittlere, $^3/_5$ des Keiles umfassende Teil übrig; diese Tatsache wird auch durch andere Erfahrungen unterstützt.

Wir stoßen auf interessante Verhältnisse, wenn wir die dem 1. bis

100. Skalengrad des Colorimeters entsprechenden p_H-Werte auf die Dissoziationskurve des m-Nitrophenols einzeichnen (Abb. 2).

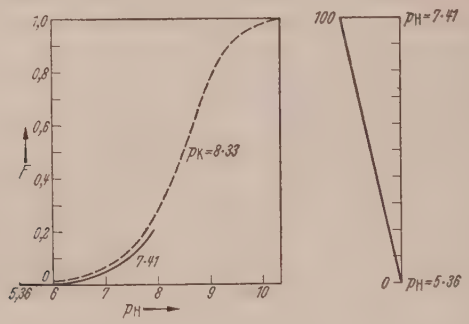


Abb. 2.

Die Dissoziationskurve des m-Nitrophenols und die p_H-Intervalle des Keiles.

Wie die Abbildung zeigt, schmiegt sich dem untersten Abschnitt der Dissoziationskurve eine ziemlich kurze Kurve an, die auch in den asymptotisch verlaufenden Abschnitt der zuerst erwähnten Kurve eingreift. Diese kurz verlaufende Kurve entspricht dem Kurvenabschnitt, der durch die p_H-Grenzwerte des Keils aus der Dissoziationskurve abgeschnitten wird. Der ganzen Länge des Keiles entspricht also ein nicht weiter als von 0—0,1 sich erstreckendes Intervall der F-Werte. Die Keile der heutzutage gebrauchten Colorimeter sind daher mit der gewöhnlichen Neigung ihrer diagonalen Wand nur zur Messung eines verhältnismäßig geringen p_H-Intervalls geeignet; dieses p_H-Intervall bietet aber, auf die beinahe ganze Länge des Keiles projiziert, eine bequeme Farbenablesungsmöglichkeit für die einzelnen p_H-Werte. Die Tabelle III (S. 17) zeigt, daß ein Ablesungsfehler von 1—2 Skalengraden auf- oder abwärts bei der Berechnung des p_H-Wertes einen verschwindend geringen Fehler bedeutet. Hierbei erwähne ich, daß ich eine jede Farbenablesung, um ihre Genauigkeit zu steigern, mit einer Lupe von zehn Dioptrien vornehme, die in der Höhe des Beobachtungsfensterchens des Colorimeters angesetzt wird. Ein geübter Beobachter begeht in dem den Skalengraden 30—75 entsprechenden Keilgebiet kaum einen größeren Fehler in der Farbenablesung als zwei Skalengrade.

Die Brauchbarkeit der Keilmethode[1]) werde ich an einigen praktischen Beispielen erläutern. Besonders die feineren Verschiebungen des Kohlensäuregehaltes in Kohlensäure-Bicarbonatlösungen

[1]) Die Fabriken bringen mit Doppelkeil versehene Colorimeter in den Verkehr, an denen die p_H-Werte einfach ablesbar sind. Für unsere einfarbigen Indikatoren kommen aber nur einfache Keile in Betracht.

können bequem und schnell gemessen werden, vorausgesetzt, daß die Konzentration der freien Kohlensäure in jenen Bereich hineinfällt, den ich oben zur Untersuchung geeignet fand. Die letzten vier horizontalen Zeilen der Tabelle I (S. 12 u. 13) enthalten jene Konzentrationsverhältnisse, die in den zu untersuchenden Lösungen vorhanden sein müssen, damit die Bestimmungen gelingen. An derselben Stelle findet man auch die notwendigen Korrekturwerte. Ist der Bicarbonatgehalt der Pufferlösungen beständig, so kann man nach colorimetrischer Messung der p_H-Werte mittels der letzteren ganz geringgradige Verschiebungen der Kohlensäurewerte feststellen und deren zeitlichen Verlauf ohne Störung der aktuellen Acidität beobachten.

Die colorimetrische Messung wurde z. B. in dem Kohlensäure und Bicarbonat enthaltenden „Attila"-Mineralwasser („Rudas"-Heilquelle der Residenzstadt Budapest) folgendermaßen ausgeführt:

Zur p_H-Bestimmung maß ich aus dem Mineralwasser, das bis 24 Stdn. in gut verschlossener Flasche aufbewahrt war, zwei verschiedene Proben ab, und zwar in der

I. Probe.	II. Probe.
60 *ccm* Attilawasser und	30 *ccm* Attilawasser
40 „ 3‰ige m-Nitrophenollösung	30 „ destilliertes Wasser
	40 „ 3‰ige m-Nitrophenollösung

Aus diesen Gemischen füllte ich nacheinander den kleinen Trog, der mit seinem Stöpsel sofort verschlossen wurde; in den Keil füllte ich ferner die 10fache Verdünnung der Indikatorstammlösung ein (4 *ccm* der obigen m-Nitrophenollösung in 100 *ccm* einer 0,01 n-Natronlauge). Nach erfolgter Farbenablesung ergab sich für die I. Probe ein p_H-Wert von 6,67 und für die II. Probe ein p_H-Wert von 6,70. Die fast übereinstimmenden p_H-Werte zeigen, daß die Verdünnung in der II. Probe auf die Wasserstoffionen-Konzentration kaum merklichen Einfluß ausgeübt hat.

Die so erhaltenen p_H-Werte verglich ich mit denen, die ich mit anderen indirekten Methoden ermittelte; die Übereinstimmung war in jedem Fall befriedigend. Ich bestimmte z. B. in einer Probe des Mineralwassers, die 24 Stdn. lang gestanden hatte, den p_H-Wert mit 6,67. Nun stellte ich mittels des gewöhnlichen Neutralisationsverfahrens die Säure- und Basenwerte des Mineralwassers fest und rechnete auf Grund der Massenwirkungsformel den p_H-Wert aus. Die Ergebnisse sind folgende:

Zur Neutralisation des Kohlensäuregehaltes in 1000 *g* Attilawasser wurden 78 *ccm* einer 0,1 n-Natriumcarbonatlösung, zur Neutralisation der Bicarbonate in 1000 *g* Attilawasser wurden 96 *ccm* einer 0,1 n-Salzsäure verbraucht. Diese Titrationswerte in die Massenwirkungsformel

$$[H^+] = \frac{[CO_2]}{[HCO_3^-]} \times 3 \times 10^{-7}$$

eingesetzt, ergeben

$$[H^+] = \frac{78}{96} \times 3 \times 10^{-7} = 2{,}43 \times 10^{-7}.$$

Daraus errechnet sich ein p_H-Wert von 6,61, während mit dem Keilverfahren ein p_H-Wert von 6,67 gefunden wurde.

In einem anderen Fall fanden wir auf indirektem Wege einen p_H-Wert von 6,73, mit dem Keilverfahren einen solchen von 6,67.

Ohne Zweifel erreicht man die besten Meßresultate dann, wenn die Bicarbonat-Konzentration in der Pufferlösung ungefähr 0,01 n ist. In diesem Fall sind die colorimetrischen Ablesungsmöglichkeiten die günstigsten: die colorimetrisch ermittelten p_H-Werte zwischen dem 30. und dem 75. Skalengrad des Keils entsprechen den tatsächlichen p_H-Werten der untersuchten Lösungen. Ich setzte schon oben auseinander, weshalb der Anfangs- und der Endteil des Keiles nicht verwendet werden dürfen. In Lösungen von niedrigerem Kohlensäuregehalt gelingt die p_H-Bestimmung mit dem Keilverfahren ebensowenig, wie sie Kolthoff bei Verwendung des Titrierverfahrens von Michaelis im Trinkwasser gelang. Um dem Säurefehler vorzubeugen, verwendete Michaelis bekanntlich das m-Nitrophenol in verdünnter Lösung in der Weise, daß er die Feststellung der Farbentiefe in ungewöhnlich hohen, 25 *cm* langen Reagensgläsern, die man in ihrer ganzen Länge durchsehen kann, vornahmen. Kolthoff konnte mittels dieses Titrierverfahrens im Trinkwasser keine größere Genauigkeit als 0,2 p_H erreichen[1]). Es gibt also Erscheinungen, die sich bei Titrier- und Keilverfahren analog verhalten.

Auch mit dem elektrometrischen Verfahren konnte ich in kohlensäurehaltigen Bicarbonatlösungen sorgfältige p_H-Messungen durchführen. Einige der störenden Umstände untersuchte ich in dem Pharmakologischen Institut der Budapester Universität mit Herrn Emerich Horváth. Wir versuchten, die p_H-Werte unserer Kohlensäure-Bicarbonatlösungen im Potentiometer von Mislowitzer mit stehender Wasserstoffblase zu bestimmen. Wir konnten die Beständigkeit der Potentiale und die daraus berechneten p_H-Werte nie mit einer größeren Annäherung bestimmen, als es auch colorimetrisch möglich war.

Zusammenfassung:

Kohlensäure enthaltende Bicarbonatlösungen wurden im Jahre 1923 von J. Holló und St. Weiss in geschlossenen Küvetten eines Helligе-Colorimeters geprüft, um in ihnen mittels des Verfahrens von Michaelis p_H- und Kohlensäurebestimmungen auszuführen. Bei diesem Verfahren hat man aber mit einfarbigen Indikatoren zu tun, deren Standardlösungen beim Farbvergleich sich in der einfachen Keilküvette befinden. Zur Berechnung des p_H-Wertes benötigt man den F-Wert von Michaelis, der

[1]) Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 208 (1926).

sich aus den Volumverhältnissen der miteinander zu vergleichenden Indikatorlösungen ergibt. Zur genauen Berechnung des p_H-Wertes muß man bestimmte Rauminhalte in der Keil- und Trogflüssigkeit isolieren, sonst bekommt man p_H-Werte, die nicht richtige, sondern den tatsächlichen nur proportionale Werte darstellen.

Unter Berücksichtigung der stereometrischen Eigenschaften des einfachen Keils gelangte ich zu einer „Volumformel", mit deren Hilfe der einem jeden einzelnen Skalengrad des Keils entsprechende Farbgrad (F) berechnet wird, auf Grund dessen man den p_H-Wert und den Gehalt der Lösung an freiem Kohlendioxyd mit annähernder Genauigkeit bestimmen kann.

Die colorimetrische Untersuchung gelingt am besten bei einem CO_2-Gehalt von 0,0025—0,01 Mol, vorausgesetzt, daß die Bicarbonatkonzentration ungefähr 0,01 normal ist. Die gefundenen Fehler des p_H-Wertes betragen in diesem Konzentrationsbereich höchstens $\pm 0{,}10\ p_H$. Die colorimetrische Versuchsanordnung, die mir Gelegenheit gab zur Aufstellung meiner Volumformel, verwendeten erstmalig Holló und Weiss in ihrer im Jahre 1923 beschriebenen Meßmethode der alveolaren Kohlensäurespannung.

Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine.

I. Nachweis primärer Monoamine mittels Bindons.

Von

Gustav Wanag.

Aus dem Synthetischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga.

[Eingegangen am 21. März 1938.]

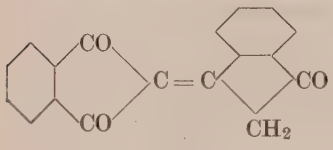
I.

Kurz nach der Entdeckung des Anhydro-bis-indandions oder Bindons (I) durch W. Wislicenus und A. Kötzle[1]) fand C. Liebermann[2]) auch eine für diese Verbindung charakteristische Reaktion: Setzt man nämlich zu einer kochenden Lösung von Bindon in Eisessig eine heiße Lösung von Anilin oder einer aromatischen primären Base in Eisessig, so tritt alsbald eine prachtvolle Blaufärbung ein, die sich durch gelegentliches gelindes Anwärmen im Laufe $^1/_4$ Stde. mehr und mehr vertieft. Es hat sich gezeigt, daß auch bei sehr großem Überschuß an Base die gebildeten Verbindungen immer aus gleichen Molekülen Bindon und der betreffenden Base nach folgender Gleichung entstehen:

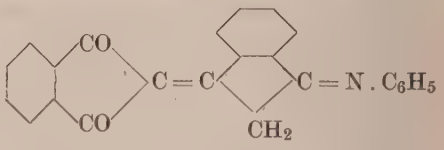
$$C_{18}H_{10}O_3 + H_2N \cdot R = C_{18}H_{10}O_2NR + H_2O.$$

[1]) Ann. der Chem. **252**, 76 (1889). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 3137 (1897).

Sekundäre Basen wie Diphenylamin und tertiäre, z. B. absolut anilinfreies Chinaldin, geben mit Bindon keine Blaufärbung; die Reaktion verlangt daher eine freie Aminogruppe. C. Liebermann leitet alle diese blauen Farbstoffe von der Formel eines Anil-bindons (II) ab, ohne jedoch eine endgültige Entscheidung zu treffen.

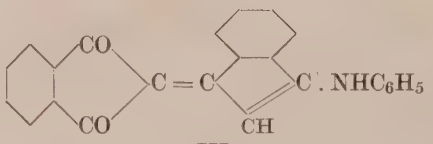


I

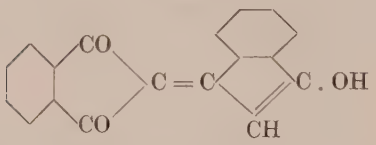


II

Viel später, im Jahre 1917, haben W. Wislicenus und H. Schneck[1]) diese Reaktion von neuem untersucht und gefunden, daß die Folgerungen Liebermanns nicht ganz zutreffen. Es ist allerdings richtig, daß Diphenylamin beim Kochen mit Bindon in Eisessiglösung nicht reagiert. Aber andere sekundäre Amine, wie Methyl- und Äthyl-anilin, geben ein ganz analoges tiefblaues Derivat. Aus diesem Grund halten Wislicenus und Schneck eine Formel des Bindenol-anilids (III) für wahrscheinlicher, die sie von der Enolform (IV) des Bindons („Bindenol") ableiten.



III

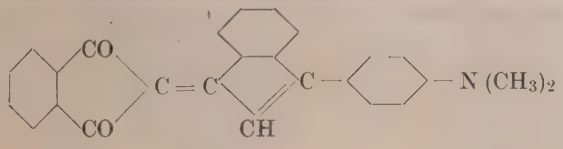


IV

Eine Stütze für diese Formulierung sehen die Verfasser darin, daß der Bildung der blauen Abkömmlinge des Bindons stets eine Salzbildung bzw. Umlagerung des Bindons in die Enolform vorauszugehen scheint, denn bei der Einwirkung von Anilin-Eisessig oder Äthylanilin-Eisessig erscheint zuerst die schön rote Farbe der „Bindenolsalze", ehe beim Kochen die blaue Farbe auftritt. Dimethylanilin gibt beim Erwärmen mit Bindon in Eisessig nur die rote Farbe, die auf einer Enolisierung des Ketons oder einer Salzbildung beruht. Eine weitere Kondensation nach

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 189 (1917).

Art der primären und sekundären Amine ist hier unmöglich. W. Wislicenus und H. Schneck haben aber weiter gefunden, daß unter etwas anderen Bedingungen Dimethylanilin doch mit Bindon reagiert, namentlich beim Erhitzen des Bindons und Dimethylanilins mit Zinkchlorid auf etwa 200°. Es entsteht eine grüne krystallinische Substanz, der die Verfasser die Formel des p-Bindenyl-dimethylanilins (V) zuschreiben.



V

Ein analoges Verhalten gegen Bindon zeigt auch Diäthylanilin und selbst Diphenylamin. Beim Kochen mit Bindon in Eisessig tritt keine Reaktion ein, auch nicht die Rotfärbung. Dagegen entsteht beim Verschmelzen mit Zinkchlorid eine tiefgrüne Masse, wahrscheinlich p-Bindenyl-phenylanilin, das aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt[1]), daß auch Pyridin und seine Homologen mit Bindon eine charakteristische Reaktion geben. Erhitzt man eine Lösung des Bindons in Eisessig mit Pyridin und verdünnt dann mit Wasser, so entsteht eine intensiv rote Lösung. Endlich war es von Interesse, zu versuchen, wie sich unter diesen Bedingungen die Amine der dritten großen Gruppe — die aliphatischen Amine — verhalten; im Schrifttum findet sich darüber nichts. Es zeigte sich, daß aliphatische Amine in Eisessig mit Bindon auch eine charakteristische, und zwar violette Färbung geben.

Schon Liebermann hat in der oben genannten Arbeit bemerkt, daß die Reaktion zwischen Bindon und aromatischen Aminen nur für Bindon spezifisch ist, da andere dem Bindon nahestehende Verbindungen diese Reaktion nicht geben. Ebenso haben A. Hantzsch und J. Zortman[2]), die das Methylbindon dargestellt haben, darauf hingewiesen, daß diese Verbindung die Liebermannsche Reaktion nicht gibt. Es trifft dies alles zu, aber orientierende Versuche haben gezeigt, daß viele Derivate des Bindons einige andere, wahrscheinlich nicht weniger spezifische und charakteristische Reaktionen als Bindon selbst geben. So hat es sich gezeigt, daß das vorhin genannte Methylbindon mit Anilin oder einer primären aromatischen Base in Eisessig eine grüne Färbung gibt, die nicht weniger charakteristisch ist als die Reaktion mit Bindon selbst. Es hat sich weiter gezeigt, daß auch einige andere Derivate des Bindons, z. B. Chlor-indandion-carbonsäure-äthylester, Brom-methyl-

[1]) Latvijas Univers. raksti, Acta Universitatis Latviensis, chem. Ser. **2**, 184 (1931). — [2]) Ann. der Chem. **392**, 322 (1912).

bindon, Dibrombindon u. a. teilweise sehr charakteristische Färbungen mit einzelnen stickstoffhaltigen Basengruppen geben[1]). Weiter habe ich gezeigt, daß auch Nitro-indandion mit Vorteil zum Isolieren und Charakterisieren organischer Basen dienen kann[2]). Erwähnt man noch, daß man das Hydrat des Indantrions (Triketohydrindenhydrat, Ninhydrin) schon längst als ein gutes Reagens auf Aminosäuren benutzt, so ist aus dieser kurzen Übersicht ersichtlich, daß die Derivate der Indangruppe in der Tat starke Neigung zeigen, mit stickstoffhaltigen Basen charakteristische Färbungen zu geben. Es schien mir lohnend, näher zu prüfen, ob man nicht einige von diesen Derivaten als befriedigende Reagenzien auf einige Basengruppen benutzen könnte. Zunächst ist die Bindon-Reaktion systematisch untersucht worden.

II.

Anfangs wurden die Arbeiten von Liebermann und von Wislicenus und Schneck nachgeprüft. Es hat sich in der Tat gezeigt, daß viele aromatische primäre Amine und ihre Derivate mit Bindon in Eisessig eine blaue Färbung geben, doch wurden auch Ausnahmen beobachtet; so geben z. B. Sulfanilsäure, o-Nitranilin, Tribromanilin u. a. diese Reaktion nicht. Es war also notwendig zu klären, welche Nebenbedingungen diese Reaktion beeinflussen und wie die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist, da sie bisher nur zum Nachweis des Bindons, aber nicht umgekehrt zum Nachweis der Amine verwendet worden sind.

Versuche mit Anilin als typischem Vertreter der aromatischen Amine haben gezeigt, daß diese Reaktion sehr empfindlich ist. Noch bei der Verdünnung 1:40000 tritt die blaue Färbung leicht auf. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt ungefähr bei der Verdünnung 1:50000. Doch kann man diese Reaktion auch bei weiterer Verdünnung benutzen. Dann entsteht natürlich nur sehr wenig von der blauen Verbindung, und da die Lösung des Bindons gelb ist, so entsteht statt einer blauen eine grüne Färbung. Es wurde versucht, sehr wenig Bindon zu nehmen; aber es zeigte sich, daß das nicht zweckmäßig ist, da ein Überschuß an Bindon die Empfindlichkeit der Reaktion steigert. Die grüne Färbung ist bei einer Verdünnung von 1:100000 und selbst von 1:150000 noch gut wahrnehmbar. Die Grenzkonzentration des Anilins ist 1:200000; es entsteht dann eine graue Färbung, während die Lösung des Bindons allein in Eisessig rein gelb ist. Teilt man die graugefärbte Lösung in zwei Teile und gibt zu einem Teil ein Tröpfchen konz. Salzsäure, so wird dieser sofort rein gelb, während die Lösung des Bindons allein mit Salzsäure sich nicht verändert. Wislicenus und Schneck erklären diese Erscheinung damit,

---

[1]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **68**, 408 (1935), **69**, 189 (1936). — [2]) G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 1066 (1936); G. Wanag und A. Lode, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 547 (1937).

daß die blaue Verbindung (Bindenolanilid, III) mit Salzsäure ein grünlichgelbes Salz bildet. Darum wird auch die intensiv blaue konzentrierte Lösung des Bindenolanilids in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Salzsäure grünlich infolge Bildung eines salzsauren Salzes. Aber schon beim Verdünnen mit Wasser kehrt die blaue Farbe zurück, da das unstabile Chlorwasserstoffsalz sich leicht wieder hydrolysiert.

Aus dem Gesagten folgt, daß die Anwesenheit von Mineralsäuren für die Reaktion nicht günstig sein wird. Es tritt sofort die Frage auf, wie sich die Anilinsalze verhalten werden, da wir gerade hier erwarten können, daß die Salze der blauen Verbindung gebildet werden. Da sie aber leicht hydrolysierbar sind, so kann man erwarten, daß der Einfluß der Mineralsäure sich erst bei kleinen Konzentrationen des Anilins bemerkbar machen wird. Und in der Tat erwiesen sich alle diese Voraussetzungen als richtig; z. B. gibt Anilin in Form seines Chlorhydrats bei einer Verdünnung von 1:20000 noch eine blaue Färbung, aber bei einer Verdünnung 1:40000 schon nur eine grüne Färbung und bei 1:100000 nur eine kaum bemerkbare grünlichgelbe Färbung. Es zeigte sich weiter, daß die Empfindlichkeit hier auch von dem Charakter der Säure abhängig ist; im allgemeinen kann man sagen, daß am meisten Bromwasserstoff stört, dann folgen Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Oxalsäure und andere organische Säuren. Diese Frage ist nicht eingehender untersucht worden, da eine einfache Möglichkeit besteht, die Störung der Mineralsäure zu beseitigen. Das hat schon C. Liebermann getan, indem er statt Sulfanilsäure ihr Natriumsalz verwendete. Eingehender beschäftigen sich mit dieser Frage Wislicenus und Schneck. Gibt Sulfanilsäure die Reaktion nicht, wohl aber ihr Natriumsalz, so genügt es, zur Lösung der Säure in Eisessig Natriumacetat zuzugeben: in einer Austauschreaktion bildet sich sulfanilsaures Natrium und die blaue Färbung tritt auf. Gibt man zur Lösung des Anilinchlorhydrats in Eisessig Natriumacetat hinzu, so ist kein Unterschied zwischen den Empfindlichkeiten der Reaktion mit freiem Anilin und seinem Chlorhydrat zu beobachten. In einem Fall wurde eine Lösung der äquivalenten Mengen Anilinchlorhydrat und Natriumacetat (wasserfrei) in Eisessig verwendet, im anderen fügte man vor oder während des Kochens etwas festes Natriumacetat zu (in der Regel im Überschuß); es zeigte sich, daß die Reaktion in beiden Fällen ungefähr ebenso empfindlich war wie mit der entsprechenden Lösung des reinen Anilins. Und selbst Naphthionsäure, die in Eisessig so gut wie unlöslich ist und mit Bindon keine Färbung gibt, zeigt nach Zusatz von Natriumacetat und Kochen allmählich eine blaue Färbung.

Da die erhaltenen Ergebnisse mit Anilin als positiv betrachtet werden können, sind die Untersuchungen auf weitere aromatische Amine ausgedehnt worden. Um die Resultate vergleichen zu können, wird weiter die Empfindlichkeit in Normalität ausgedrückt. Die Toluidine zeigen

dieselbe Reaktion mit Bindon wie Anilin selbst, und auch die Empfindlichkeit ist ungefähr dieselbe. Ein schärferer Unterschied zwischen einzelnen Isomeren ist nicht zu beobachten, kleine Abweichungen kann man durch den verschiedenen Reinheitsgrad der angewendeten Präparate, durch verschiedene Kochdauer und durch verschiedene Mengen des zugefügten Bindons erklären, da nicht immer absolut dieselben Versuchsbedingungen eingehalten worden sind. Von den isomeren Xylidinen gibt das symmetrische Xylidin ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:5$) die empfindlichste Reaktion mit Bindon, während 1:3:2-Xylidin einen schärferen Unterschied zeigt: erstens ist hier die Empfindlichkeit geringer und zweitens ist die Färbung nicht rein blau, sondern violettstichig (0,01 n); bei noch größerer Verdünnung ist sie violett und schon bei 0,0005 n so gut wie nicht mehr bemerkbar. Man kann annehmen, daß dieses besondere Verhalten des 1:3:2-Xylidins von der Diorthosubstitution abhängig ist; ist dieses der Fall, so muß auch Mesidin dasselbe Bild zeigen, da auch hier sich die Aminogruppe zwischen zwei Methylgruppen befindet. Und in der Tat zeigt Mesidin völlig dasselbe Verhalten, wie das 1:3:2-Xylidin, während Pseudocumidin, in dem die Methylgruppen anders verteilt sind, ein den anderen Xylidinen sehr ähnliches Verhalten erkennen läßt. Mit Naphthylaminen und Aminodiphenylen ist die Reaktion ungefähr ebenso empfindlich, wie mit Anilin selbst; dasselbe gilt für Tetrahydro-α-naphthylamin (ar) und p-Aminotetraphenylmethan, $NH_2 . C_6H_4 . C(C_6H_5)_3$. Eine positive Reaktion mit Bindon geben ebenso 2-Aminofluoren und p-Amino-1,3,5-triphenylbenzol, für die aber die Empfindlichkeitsgrenze nicht bestimmt ist, da das erstere in Eisessig sehr wenig löslich ist und vom letzteren nur sehr wenig Material zur Verfügung stand.

Alle untersuchten primären aromatischen Monoamine geben also ausnahmslos mit Bindon in Eisessig eine charakteristische blaue Färbung, was zum Nachweis dieser Amine dienen kann; nur bei diorthosubstituierten Aminen in größerer Verdünnung geht diese Färbung in Violett über.

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in der Tabelle I (S. 27) zusammengestellt.

Auch viele Salze der obengenannten aromatischen primären Amine wurden untersucht. Es zeigte sich, daß bei Gegenwart von Natriumacetat die Reaktion mit Bindon ungefähr ebenso empfindlich ist wie mit der freien Base allein. Da einige Amine in reinem Zustande schwerer darstellbar sind oder sich auch leicht verändern, während die entsprechenden Salze stabil und leichter darstellbar sind, ist es ein großer Vorteil, daß wir bei dieser Reaktion ebensogut freie Amine wie auch ihre Salze anwenden können.

Tabelle I.

(M = Merck, K = Kahlbaum, Sche = Schering, Fr-L = Fraenkel und Landau, Schu = Schuchardt, R-H = Riedel-de Haën, E. D. = Eigene Darstellung.)

Base	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung zu beobachten ist	Verdünnung, bei der noch die grüne Färbung zu beobachten ist
Anilin	M	pro anal.	$n/_{5000}$	$n/_{18000}$
o-Toluidin	M	f. wiss. Zw.	$n/_{4500}$	$n/_{11000}$
m- „	M	—	$n/_{5000}$	$n/_{11000}$
p- „	M	f. wiss. Zw.	$n/_{4500}$	$n/_{13000}$
o-Äthylanilin	Fr-L	—	$n/_{4000}$	$n/_{10000}$
p- „	Fr-L	—	$n/_{4000}$	$n/_{10000}$
1, 3, 4-Xylidin	M	—	$n/_{5000}$	$n/_{12000}$
1, 4, 3- „	R-H	chem. rein	$n/_{5000}$	$n/_{10000}$
1, 3, 5- „	Fr-L	—	$n/_{6000}$	$n/_{18000}$
1, 3, 2- „	Fr-L	—	$n/_{10}$-blau, $n/_{100}$-violettblau, $n/_{400}$-violett, $n/_{2000}$-violettstichig-gelb.	
Mesidin	Schu	rein*)	$n/_{100}$-blau, $n/_{400}$-violettblau, $n/_{2000}$-violett, $n/_{4000}$-violettbraun	
Pseudocumidin	Schu	—	$n/_{3000}$	$n/_{16000}$
o-Aminodiphenyl	Fr-L	rein	$n/_{4000}$	$n/_{8000}$
m- „	Fr-L	rein	$n/_{4000}$	$n/_{8000}$
p- „	Fr-L	rein	$n/_{5000}$	$n/_{17000}$
p-Aminotetraphenylmethan	E. D.	—	$n/_{3500}$	$n/_{7000}$
α-Naphthylamin	M	rein	$n/_{4000}$	$n/_{14000}$
β- „	M	rein	$n/_{4000}$	$n/_{17000}$
Tetrahydro-α-naphthylamin (ar)	Fr-L	—	$n/_{2000}$	$n/_{6000}$

*) Das von Schuchardt erhaltene Präparat wurde über das Nitroindandion-Salz gereinigt.

Weiter wurden die N-monoalkylierten aromatischen Amine untersucht, da nach Wislicenus und Schneck auch N-Methyl- und N-Äthylanilin mit Bindon eine gleiche Reaktion geben wie Anilin selbst. Es zeigte sich, daß alle untersuchten Monoalkylaniline mit Bindon eine blaue Färbung erkennen lassen, die bei größerer Verdünnung ebenso in eine grüne übergeht. Die Reaktion erwies sich aber als viel weniger empfindlich und die Verdünnungsgrenzen, bei denen noch die blaue oder die grüne Färbung zu beobachten ist, sind sehr verschieden. Diese Tatsache kann man so erklären, daß viele im Handel befindliche Präparate der monoalkylierten aromatischen Amine nicht völlig rein sind und Spuren

(oder noch mehr) von primären Aminen enthalten, was die Empfindlichkeit der Monoalkylamine scheinbar sehr steigert. So zeigte z. B. Propylanilin von Fraenkel und Landau bei 0,0025 n noch eine blaue Färbung (und bei weiterer Verdünnung noch eine grüne Färbung), aber nach sorgfältiger Reinigung zeigte Propylanilin schon bei 0,01 n mit Bindon keine Reaktion. Die in Tabelle II angeführten Ergebnisse sind also als vorläufige (und vielleicht als höchste) zu betrachten; nach Ausarbeitung einer neuen Methode für die vollständige Trennung der primären Amine soll die Empfindlichkeit einiger monoalkylierter Amine noch von neuem bestimmt werden.

Tabelle II.

Base	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die blaue Färbung zu beobachten ist	Verdünnung, bei der noch die grüne Färbung zu beobachten ist
Methylanilin	M	f. wiss. Zw.	$n/_{100}$	$n/_{1000}$
Äthylanilin	M	f. wiss. Zw.	$n/_{10}$	$n/_{100}$
Propylanilin	E. D	sehr rein	$n/_{10}$	bei $n/_{100}$ nur bräunlich
Benzylanilin	E. D	—	$n/_{40}$	$n/_{150}$
Methyl-o-toluidin	R-H	—	$n/_{600}$	$n/_{1200}$
Äthyl-o-toluidin	R-H	—	$n/_{500}$	$n/_{1000}$
Äthyl-p-toluidin	R-H	—	$n/_{100}$	$n/_{1000}$

Dialkylierte aromatische Amine geben mit Bindon in Eisessig keine Färbung. Bei sehr großen Konzentrationen des Amins (z. B. 1:10) tritt eine rötliche Färbung auf, was auf die primäre Bildung der Bindenolsalze hinweist und schon von Wislicenus und Schneck beobachtet worden ist. Sie verschwindet aber wieder beim Kochen; bleiben solche Lösungen stehen, so beobachtet man in der Regel nur am nächsten Tag eine schwache violette Färbung (Oxydation des Amins an der Luft?). Dagegen geben viele Dialkylaniline mit Spuren von Bindon eine intensiv grüne Färbung, die bei einigen Aminen noch bei ziemlich großer Verdünnung zu beobachten ist; gibt man aber etwas mehr Bindon zu und erhitzt, so verschwindet die grüne Farbe sofort. Die grüne Färbung wurde erhalten z. B. mit Dimethylanilin (bis 0,00025 n), Diäthylanilin, Methylallylanilin, Methyl-benzyl-anilin, m- und p-Dimethyltoluidin u. a., während z. B. mit p-N-Diäthyltoluidin keine grüne Färbung entstand; nur in einem Fall, der aber nicht reproduzierbar war, konnte mit 0,1 n-Lösung eine grünlichgelbe Färbung erhalten werden. Mit einem Überschuß von Bindon geben aber dialkylierte aromatische Amine keinerlei Färbung. Untersucht wurden folgende tertiäre Amine: Dimethylanilin,

Diäthylanilin, Methyl-äthyl-anilin, Methyl-propyl-anilin, Äthyl-propyl-anilin, Methyl-isopropyl-anilin, Äthyl-isopropyl-anilin, Methyl-allyl-anilin, Methyl-benzyl-anilin, Äthyl-benzyl-anilin, o-, m- und p-Dimethyltoluidin, p-Diäthyltoluidin und p-Dimethylaminodiphenyl.

Tertiäre Amine mit zwei oder drei aromatischen Gruppen geben mit Bindon keine Färbungen, auch nicht in sehr großen Konzentrationen. Untersucht wurden: Diphenylamin, Phenyl-p-toluidin, β, β-Dinaphthylamin, Phenyl-β-naphthylamin, N-Methyl-diphenylamin, N-Äthyl-diphenylamin, Diphenyl-benzylamin, Triphenylamin.

Alle untersuchten primären aliphatischen und alicyclischen Amine geben mit Bindon in Eisessig eine violette Färbung. Bei sehr großen Konzentrationen des Amins wird die violette Färbung immer blauer, bei sehr kleinen immer bräunlicher, so daß endlich die violette Färbung nicht mehr zu bemerken ist. Im allgemeinen ist die Reaktion mit aliphatischen Aminen weniger empfindlich als die mit aromatischen. Anfangs schien die Reaktion zu wenig empfindlich zu sein; es erwies sich jedoch, daß die Empfindlichkeit sich sehr steigern läßt, wenn man die Reaktion unter etwas anderen Bedingungen ausführt. Während bei aromatischen Aminen ein Überschuß an Bindon sich als sehr günstig erweist, ein großer Überschuß aber die Empfindlichkeit vermindert, können gerade umgekehrt bei aliphatischen Aminen ein großer Überschuß an Bindon und etwas längere Kochdauer die Empfindlichkeit der Reaktion sehr steigern. Die erhaltenen Empfindlichkeitsgrenzen sind aus Tabelle III (S. 30) ersichtlich.

Entsprechende positive Reaktionen mit Bindon geben: Cyclohexylamin, l-Menthylamin, 9-Fluorenylamin, Tetrahydro-β-naphthylamin (ac), Triphenylmethylamin, $(C_6N_5)_3C \cdot NH_2$ u. a., bei denen die Grenzkonzentration nicht bestimmt wurde, da die zu unserer Verfügung stehenden Präparate nicht ganz rein waren.

Die Salze der primären aliphatischen Amine geben im allgemeinen mit Bindon nur eine schwache oder überhaupt keine Reaktion; fügt man aber Natriumacetat hinzu, so entsteht auch hier rasch eine violette Färbung und die Empfindlichkeit ist dieselbe wie mit den freien Basen; ihr Verhalten ist also völlig analog dem der primären aromatischen Amine.

Sekundäre aliphatische Amine geben praktisch mit Bindon in Eisessig keine Färbung; diese entsteht nur bei so großen Konzentrationen, wie sie bei der Arbeit gewöhnlich nicht vorkommen; so geben z. B. sehr konzentrierte Eisessiglösungen des Diäthylamins, Dipropylamins, Diisoamylamins, Dibenzylamins und Benzyl-methyl-amins mit Bindon eine violette Färbung, während z. B. 0,1 n-Lösungen schon keine Färbung mehr erkennen lassen.

Tabelle III.

Base	Herkunft (Firma)	Qualität	Verdünnung, bei der noch die violette Farbe zu bemerken ist
Ammoniak	M	—	n/20
Methylamin	E. D	—	n/1500
Äthylamin	M	f. wiss. Zw.	n/2000
Propylamin	Sche-K	—	n/1000
Isopropylamin	Fr-L	—	n/800
n-Butylamin	Fr-L	rein	n/1000
Isobutylamin	K	—	n/800
n-Amylamin	Fr-L	reinst	n/1000
Isoamylamin	Fr-L	reinst	n/1000
Isohexylamin	Sche-K	—	n/1200
n-Heptylamin	Sche-K	—	n/1000
n-Heptadecylamin	Fr-L	—	n/600
Allylamin	Fr-L	reinst	n/2000
Benzylamin	M	f. wiss. Zw.	n/1600
α-Phenyl-äthylamin	Fr-L	—	n/800
β- „ „	Fr-L	—	n/1000
Benzhydrylamin	E. D	—	n/1500
Camphylamin	Sche-K	—	n/1200
Bornylamin	Sche-K	—	n/2000

Tertiäre aliphatische Amine geben mit Bindon keine Färbung; es entstehen nach dem Kochen nur bräunliche oder braune Lösungen. Untersucht wurden: Triäthylamin, Tripropylamin, Tribenzylamin und 1-Phenyl-3-diäthylaminopropin-(1)[1]), $C_6H_5C \equiv C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$.

Tertiäre heterocyclische Basen, wie Pyridin, Chinolin und seine Derivate geben, wenn sie ganz rein sind, mit Bindon in Eisessig keine Reaktion, was schon C. Liebermann gefunden hat. Untersucht wurden: Pyridin, α- und β-Picolin, 2,4- und 2,6-Dimethylpyridin, 2, 4, 6-Trimethylpyridin, Chinolin, Chinaldin, 4- und 8-Methylchinolin, Isochinolin und Acridin. Auch die früher von mir beobachtete Rotfärbung, die nach Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser entsteht, kann nur zum Nachweis des Bindons dienen, nicht aber umgekehrt der Reaktionsteilnehmer, da sie nur bei sehr großen Konzentrationen des Pyridins oder seiner Homologen entsteht.

Sekundäre heterocyclische Basen verhalten sich wie sekundäre aliphatische Amine; sie geben daher nur in sehr großen Konzentrationen mit Bindon eine violette Färbung, aber bei 0,1 n-Lösungen entsteht

[1]) Dargestellt nach C. Mannich und F. T. Chang, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 418 (1933).

schon keine Färbung mehr. Untersucht wurden: Piperidin, Coniin, α- und β-Pipecoline. Auch Pyrrol- und Carbazol geben mit Bindon nur bräunliche Färbung.

Alkaloide oder ihnen nahestehende Verbindungen lassen mit Bindon keine Färbungen erkennen. Man kann diese Beobachtung z. B. ausnutzen, um kleine Mengen der primären Amine in den Alkaloiden nachzuweisen. So wird Cocain zuweilen mit Novocain oder Anästhesin verfälscht. Mit Hilfe von Bindon kann man Spuren von Novocain und Anästhesin (und anderen Derivaten der p-Aminobenzoesäure) in Cocain sehr scharf nachweisen, da diese eine primäre aromatische Aminogruppe enthalten und also mit Bindon eine intensive blaue Färbung geben. Die Versuche zeigten, daß man 0,1 *mg* Novocain oder Anästhesin in 0,1 *g* Cocainchlorhydrat noch sehr scharf nachweisen kann, wenn man das Gemisch mit 1 *ccm* Eisessig übergießt, Bindon zufügt und einige Minuten kocht[1]). Auch in anderen tertiären Aminen kann man so leicht Spuren von primären Aminen nachweisen (besonders von aromatischen, da hier die Reaktion empfindlicher ist).

Die acylierten Amine geben mit Bindon keine Färbung; das haben schon Wislicenus und Schneck bei Acetanilid beobachtet. Untersucht wurde eine größere Reihe von acetylierten und benzoylierten aromatischen und aliphatischen Aminen, ebenso sehr viele phthaloylierte aromatische und aliphatische Amine (N-substituierte Phthalimide); es hat sich gezeigt, daß bei völlig reinen Präparaten keine Färbung auftritt. Entsteht aber eine grüne, blaue oder violette Färbung, so deutet dies darauf hin, daß die acylierten Amine mit Spuren (oder noch mehr) der freien Base verunreinigt sind. Da einige acylierte Amine in der Medizin Verwendung finden (Acetanilid, Phenacetin usw.), kann man die Bindon-Reaktion für die Reinheitsprüfung dieser Basen mit Vorteil verwenden.

[1]) Um endlich die Frage zu entscheiden, ob Novocain oder Anästhesin beigemischt ist, kann man Nitro-indandion benutzen, da nur dieses mit Anästhesin als mit einer reinen primären aromatischen Base ein schwer lösliches Salz gibt, während die Nitro-indandionate des Cocains und Novocains in Wasser leicht löslich sind, wie es inzwischen schon L. Rosenthaler*) festgestellt hat. Die charakteristischen Unterschiede sind also folgende:

Base	Bindon in Eisessig	Nitro-indandion in saurer wäßriger Lösung
Cocain	gelb oder bräunlich	kein Niederschlag
Novocain	blau oder grün	kein Niederschlag
Anästhesin . . .	blau oder grün	blaßgelber Niederschlag (Nadeln)

*) Scientia Pharmaceutica (1938).

Versuche, die Bindon-Reaktion auch auf Di- und Polyamine sowie auf die substituierten Amine auszudehnen, sind im Gang. Vorläufig kann man sagen, daß auch Di- und Polyamine dieselbe Reaktion zeigen, ebenso sehr viele substituierte Amine, wie Aminophenole und ihre Äther, Aminocarbonsäuren, Aminoketone usw. Einige Störungen beobachtet man bei den mit starken negativen (Nitro-, Sulfo-) Gruppen substituierten Aminen, besonders in ortho-Stellung. Über hier erhaltene Ergebnisse wird später ausführlich berichtet.

Andere Gruppen der organischen Verbindungen geben mit Bindon in Eisessig keine charakteristische Färbung. Es sind viele Aldehyde, Ketone, Phenole, Nitroverbindungen, Nitrile, Alkohole, ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. a. untersucht worden; sie geben mit Bindon in Eisessig höchstens bräunliche oder braune Lösungen.

Endlich tritt die Frage auf, ob das Bindon das geeignetste Reagens ist. Da die Reaktion mit der Enolform des Bindons stattfindet, wäre es vielleicht zweckmäßig, ein Enolderivat des Bindons zu verwenden. Und in der Tat weist schon E. Hoyer[1]) darauf hin, daß auch der Methyläther des Bindons mit den aromatischen Aminen eine Blaufärbung gibt. Die angestellten Versuche zeigten aber, daß der Methyläther des Bindons gegenüber reinem Bindon keinen Vorteil besitzt. Da die Reaktion mit dem Äther weniger empfindlich ist und da der Äther selbst stark gefärbt ist (violettrot), so ist bei kleineren Konzentrationen die schwache blaue Färbung nicht zu bemerken. Ebenso zeigte auch die Verwendung des Natriumsalzes des Bindons keine Vorteile: die Reaktion ist nicht empfindlicher, die Lösungen färben sich rascher braun und auch die Darstellung des ganz reinen Natriumsalzes ist nicht so einfach. Ebenso gibt auch Benzoyl-Bindon mit Aminen dieselben Färbungen wie Bindon, aber auch hier ist die Reaktion weniger empfindlich. Weiter weist schon Liebermann darauf hin, daß auch Indandion-1, 3, das leicht in Bindon übergeht, mit aromatischen Aminen eine blaue Färbung gibt, „aber meist tritt die Reaktion hier wesentlich langsamer und unreiner ein". In der Tat erwies sich die Reaktion mit Indandion als viel weniger charakteristisch. — Da auch das Ausgangsprodukt für die Darstellung aller hier als Reagenzien verwendeten Verbindungen, der Natrium-indandion-carbonsäureäthylester, in Eisessig in Indandion und Bindon übergeht[2]), so sind auch Versuche mit diesem angestellt worden. In der Tat ist die Reaktion positiv, tritt aber viel langsamer auf und ist viel weniger empfindlich. Auch Isobindon gibt dieselbe Färbung mit Aminen wie Bindon, aber die Reaktion ist weniger empfindlich. Theoretisch ist diese Erscheinung aber von Interesse, da unter dem Einfluß des Amins Isobindon in Bindon überzugehen scheint. Ein solcher Übergang ist bisher nur in verdünnter Natronlauge beobachtet worden. — Als bestes Reagens auf Amine erwies sich also das Bindon selbst.

Das Reagens.

Bindon stellt man dar nach W. Wislicenus und A. Kötzle[3]) durch Behandlung des Natrium-indandion-carbonsäureäthylesters mit

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 3272 (1902). — [2]) W. M. Fischer und G. Wanag, Ann. der Chem. **489**, 97 (1931). — [3]) Ann. der Chem. **252**, 77 (1889).

verdünnter Salzsäure. Daß das so erhaltene Bindon nicht rein ist, habe ich schon früher gezeigt[1]). Es muß gereinigt werden durch Auflösen in Kaliumcarbonat, wie es dort näher beschrieben ist. Völlig reines krystallinisches Bindon kann man jahrelang ohne merkliche Veränderungen aufbewahren. Nicht völlig reines Bindon, sowie auch amorphes Pulver, wie man es durch Ansäuern der Bindonlösung in Kaliumcarbonat erhält, unterliegt bei tagelangem Stehen an der Luft merklicher Autoxydation, ohne die Farbe zu verändern. Es entstehen den Bis-bindonylenen sehr nahestehende Produkte (Hydrat des Bis-bindonylens?), die beim Kochen in Eisessig in trans-Bis-bindonylen übergehen und die Flüssigkeit blauviolett färben[2]). Ein gutes Reagens soll folgenden Prüfungen genügen:

1. Man übergießt 0,1 *g* Bindon mit 2 *ccm* Eisessig, fügt 0,1 *g* Natriumacetat (wasserfrei) hinzu und kocht einige Minuten. Die Flüssigkeit färbt sich bräunlich. Eine blauviolette Färbung weist auf das Vorhandensein von Oxydationsprodukten des Bindons hin.

2. Man übergießt 0,1 *g* Bindon mit 2 *ccm* Eisessig, fügt 5 Tropfen Dimethylanilin zu und kocht einige Minuten. Die Flüssigkeit färbt sich rötlichbraun. Eine grüne Färbung weist auf das Vorhandensein von Isobindon hin.

Ausführung des Nachweises.

Etwas von der auf primäre Amine zu prüfenden Substanz löst oder suspendiert man in Eisessig (man kann auch Lösungen in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln verwenden, ja auch konzentrierte wäßrige Lösungen, von denen man aber nur wenig nimmt, da sonst der Eisessig stark verdünnt wird und die Reaktion dann weniger empfindlich ist), fügt Bindon in fester Form zu (und auch etwas Natriumacetat, wenn das Vorhandensein der Salze der Amine nicht ausgeschlossen ist) und kocht einige Minuten. Bei etwas größeren Konzentrationen des Amins tritt schon während des Kochens oder nach dem Erkalten der Flüssigkeit die richtige Farbe auf, bei sehr kleinen Konzentrationen ist sie nach einigen Stunden oder erst am nächsten Morgen zu beobachten. Da die höchste Empfindlichkeit etwas von der Menge des Reagenses abhängig ist, muß man folgendes beobachten: bei aromatischen Aminen nimmt man so viel Bindon, daß nach dem Erkalten sich nur einige Bindonkrystalle langsam ausscheiden; bei aliphatischen Aminen nimmt man aber so viel Bindon, daß es beim Kochen nur schwer oder auch nicht ganz gelöst wird. Wenn dann während des Erkaltens ein Teil des Bindons schon auskrystallisiert ist, schüttelt man das Reagensglas kräftig durch: dann scheidet sich rasch viel Bindon aus, die Flüssigkeit wird hell und nach Absitzen des Bindons wird die richtige

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1679 (1933). — [2]) Vgl. z. B. G. Wanag, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **69**, 193 (1936) und dort zitierte Literatur.

Farbe der Flüssigkeit leicht sichtbar. Die Löslichkeit des Bindons ist etwa 1:15 in heißem und etwa 1:150 in kaltem Eisessig. Bei sehr geringen Konzentrationen des Amins ist es zweckmäßig, das gelinde Kochen auf 15—20 Min. auszudehnen; noch längeres Kochen steigert die Empfindlichkeit nicht mehr. Den Versuch kann man schon mit 1 *ccm* der Flüssigkeit gut ausführen. Fügt man zur blauen, grünen oder violetten Flüssigkeit etwas konz. Salzsäure, so wird die Flüssigkeit sofort gelb; nach dem Verdünnen mit Wasser kommt die ursprüngliche Farbe teilweise wieder zum Vorschein.

Zusammenfassung.

1. Primäre aromatische Amine geben mit Bindon in Eisessig eine blaue (bei sehr geringen Konzentrationen grüne) Färbung. Auch monoalkylierte aromatische Amine geben dieselbe Färbung; die Reaktion scheint hier aber wenig empfindlich zu sein.

2. Primäre aliphatische und alicyclische Amine geben mit Bindon in Eisessig eine violette Färbung. Sekundäre aliphatische Amine geben praktisch diese Färbung nicht; sie entsteht nur bei sehr großen Konzentrationen der Amine.

3. Sonstige Amine, wie Diarylamine, Triarylamine, Diarylalkylamine, Trialkylamine, Pyridine, Chinoline, Pyrrole, Alkaloide usw., sowie alle acylierten Amine geben mit Bindon in Eisessig keine charakteristischen Färbungen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Allgemeine Methoden. Die Auswertung der Genauigkeit chemischer Analysenergebnisse auf statistischem Weg durch Aufstellung von Häufigkeitskurven hat A. A. Benedetti-Pichler[1]) erörtert. Dabei wird vor allem auf den Einfluß und den Unterschied zwischen zusätzlichen und proportionalen konstanten Fehlern hingewiesen.

Für die Normung der reinen Chemikalien hat C. Busquets[2]) die in der Literatur veröffentlichten Vorschläge zusammengestellt.

Die Zersetzung von Analysenproben unter Vermeidung von Luftzutritt, wie sie erforderlich ist zur getrennten Bestimmung von zwei- und von dreiwertigem Eisen in Silicatgesteinen, durch lang-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 373 (1936). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **33**, 407, 485 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4597 (1936).

anhaltende Einwirkung von Mineralsäure hat A. M. Wassiljew[1]) in Kohlendioxydatmosphäre durchgeführt.

Die verschiedenen Methoden zur Untersuchung elektrolytischer Niederschläge hat P. A. Jaquet[2]) zusammengestellt und anschließend daran eine eigene neue Methode zur Bestimmung der Adhäsionsfestigkeit der Niederschläge auf ihrer Unterlage beschrieben.

Für die Anwendung organischer Redoxsysteme in der qualitativen Analyse hat Leonid Kuhlberg[3]) einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die die theoretische Grundlage zur Auffindung geeigneter Indikatoren bilden sollen. So ergibt sich, daß bei n — 1, 2 oder 3 für das anorganische Redoxsystem das E_0 des anorganischen Systems um mindestens 0,147, 0,129 bzw. 0,019 größer als das E_0 des organischen Systems sein muß. Der Einfluß der [H˙] wird am Beispiel der Systeme $PtCl_6'' \rightleftarrows PtCl_4'' + 2\ Cl'$ bzw. $[W(CN)_8]'''' \rightleftarrows [W(CN)_8]'''$ und Leukotoluylenblau $\rightleftarrows$ Toluylenblau veranschaulicht. Störende Ionen können durch Überführung in Komplexverbindungen in wenig lösliche oder wenig dissoziierte Verbindungen oder durch stufenweise Reduktion mittels flüssiger Amalgame ausgeschaltet werden. Die Empfindlichkeit der Redoxreaktion hängt ab von 1. der Gleichgewichtskonstante der Reaktion, 2. der zur visuellen Erkennung nötigen Menge des Farbstoffes, 3. der Anzahl der bei der Reaktion beteiligten Elektronen, 4. dem Verhältnis der Molekulargewichte des gebildeten Farbstoffes und des gesuchten Ions, 5. dem Löslichkeitsprodukt bei Reaktionen mit Niederschlagsbildung, 6. der Erscheinung der induzierten Oxydation der Leukoverbindung durch den Luftsauerstoff. Die Empfindlichkeit einiger dieser Redoxreaktionen wird durch Extraktion des gebildeten Farbstoffs mittels organischer Lösungsmittel bzw. durch Tüpfeln auf Filtrierpapier bedeutend gesteigert. Für Reagensglasversuche dürfte die Bildung von 0,001 γ Farbstoff bei Anwendung der Tüpfelmethode bereits genügen.

Eine neue Methode zur Untersuchung von Katalysatoroberflächen, insbesondere über die Wirkung von Verstärkern, haben B. Jerofejef und K. Mochalov[4]) mitgeteilt. Als Beispiel diente die Verstärkerwirkung von Aluminiumoxyd und von Kalialaun auf Eisenkatalysatoren, die zur Ammoniaksynthese Verwendung finden. Einzelheiten über die Versuchsmethodik sind in der Originalarbeit nachzulesen.

Für die Herstellung von destilliertem Wasser im Laboratorium haben P. F. Sharp und E. B. Struble[5]) als Kühlgefäß an Stelle der allgemein üblichen Wasserkühler die Verwendung eines Glaskolbens von 5 *l* Inhalt empfohlen. Die Kühlung des Kolbens erfolgt durch Bespülen mit Trinkwasser. Der Kolben wird durch einen Kupferbehälter

[1]) Trans. Butlerow Inst. Chem. Technol. Kazan (russ.) **1**, 133 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1981 (1936). — [2]) Congr. int. Quim. pura apl. 9, II, 428 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2442 (1936). — [3]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 1085 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2980 (1936). — [4]) Acta Physicochimica (russ.) **4**, 859 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2495 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 316 (1936).

gehalten, in dem gleichzeitig das Kühlwasser gesammelt und abgeführt wird (Abb. 3).

Eine einfache Mikro- und Makro-Kjeldahlapparatur für Destillationen nach J. M. Fife[1]), bei der sämtliche Verbindungen und die Trichter zum Zuführen der Lösung verschmolzen sind, zeigt die Abb. 4. Zwischen den Dampferzeuger B und den Destillationskolben F ist ein Kugelgefäß C zwischengeschaltet, das nach unten in ein Glasrohr mit Schliffhahn ausmündet.

Bei der Bestimmung der Oberflächenspannung mit der Tropfengewichtsmethode darf der Tropfen, wie kürzlich K. C. Bailey[2]) erneut angab, von der Capillare, aus der er austritt, nur unter der Wirkung der Schwerkraft sich abtrennen. Wenn man die Tropfenbildung ebenfalls mittels der Schwerkraft allein vornehmen würde, wäre dagegen die Methode zu langwierig. Es wird daher ein Gerät beschrieben,

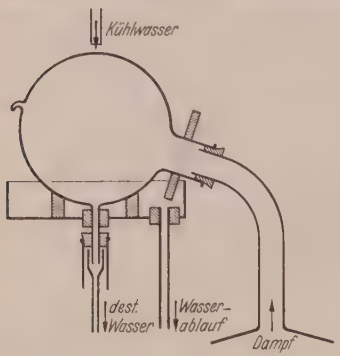


Abb. 3.

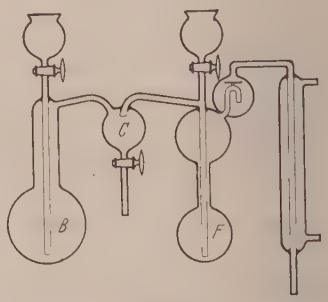


Abb. 4.

bei dem der Tropfen unter der Einwirkung eines zusätzlichen Druckes gebildet wird, den man durch die Rotation einer mit Quecksilber gefüllten Glasspirale erzeugt. Wenn der Tropfen nahezu vollständig ist, läßt man die Spirale in entgegengesetzter Richtung rotieren, so daß nach Ausgleich des Flüssigkeitsdruckes der Tropfen unter der alleinigen Wirkung der Schwerkraft abfallen kann. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann. R. Klockmann.

Edelmetalle. M. I. Perjé und M. M. Lobunetz[3]) haben mit einigem Erfolg versucht, das Silber titrimetrisch mit Kaliumferrocyanid (K) zu bestimmen. Nach der ersten Art wird die Silberlösung mit einge-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 316 (1936). — [2]) Nature **137**, 323 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4690 (1936). — [3]) Bull. sci. Univ. Etat Kiew (ukrain.) **1**, 141 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4399 (1937).

stellter überschüssiger K-Lösung in Gegenwart von Kaliumnitrat versetzt und das überschüssige K jodometrisch mit oder ohne Filtration des Silberferrocyanids zurückgemessen. Die zweite Art der Bestimmung besteht in der direkten Titration der Silber- mit der K-Lösung nach der Tüpfelmethode unter Verwendung von Mohrschem Salz als Indikator. Nach der ersten Art erhält man zu niedrige Werte, und zwar mit Filtration —0,3%, ohne zu filtrieren —0,6%. Im zweiten Fall findet man im Mittel 0,3% der vorhandenen Silbermenge zu viel.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Silbers als kolloidales Sulfid ist nach Lucia de Brouckère und R. Petit[1]) ähnlich wie bei ihrer colorimetrischen Kupferbestimmung eine Silberkonzentration zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/*l* anzuwenden, während der Gehalt an Salpetersäure zwischen 0,03 und 0,13 Mol/*l* betragen soll. Dieses Schnellverfahren soll den gravimetrischen und volumetrischen Methoden gleichwertig sein.

Für die direkte Bestimmung des Goldes in Gegenwart von Platinmetallen verwenden F. E. Beamish, J. J. Russell und J. Seath[2]) mit gutem Erfolg eine Anzahl organischer Verbindungen, besonders Hydrochinon.

Für die Fällung des Goldes wird die gewogene Probe in Königswasser gelöst, die Lösung unter Zusatz von Natriumchlorid eingetrocknet, der Trockenrückstand noch 3mal mit Salzsäure abgedampft, dann mit 15 *ccm* Wasser und 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wird durch ein kleines Filter filtriert, das Filtrat mit dem Waschwasser auf etwa 50 *ccm* gebracht und zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz einer 5%igen wäßrigen Lösung von Hydrochinon, die eine Woche haltbar ist, wird die Fällung eingeleitet und vervollständigt durch Zugabe von 3 *ccm* des Reagenses für je 25 *mg* Gold. Nach 20 min dauerndem Kochen und Abkühlen wird durch einen Filtriertiegel A 2 der Berliner Porzellanmanufaktur, in einigen Fällen auf ein kleines dichtes 7 *cm*-Filter filtriert und mit 100 *ccm* heißem Wasser ausgewaschen. Es empfiehlt sich, das zur Fällung benutzte, etwa 150 *ccm* fassende Becherglas zuletzt mit etwas Filterfasern auszuwischen, um sicher auch die feinsten Goldteilchen zu erfassen, die an den Gefäßwänden haften bleiben. Nachfolgend die Beleganalysen.

Gold in *mg*			
vorhanden	gefunden	vorhanden	gefunden
4,698	4,700	34,64	34,64
4,477	4,479	36,07	36,09
4,414	4,430	30,83	30,85
27,31	27,31	151,2	151,4
26,44	26,44	151,7	151,9
24,84	24,84	152,5	152,3

[1]) Bull. soc. chim. Belg. **45**, 717 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3839 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 174 (1937).

Die Fällung des Goldes mit genügend Hydrochinon aus 1,2 n-salzsaurer Lösung ist auch in der Kälte nach 2 Stdn. vollständig. Von 33,79 *mg* Gold waren nach 30 min 33,33 *mg* ausgefällt, nach 2 Stdn. die ganze Menge genau.

Bei Versuchen zur Trennung des Goldes von Palladium wurde eine Palladiumsulfatlösung, die nach der Dimethylglyoximmethode 24,85 *mg* Pd enthielt, mit einer abgewogenen Menge spektroskopisch reinen Goldes versetzt und zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde in Königswasser gelöst und die Lösung weiter behandelt unter Zusatz von Natriumchlorid wie beim Gold allein. Der salpetersäurefreie Rückstand wurde dann mit einem Tropfen Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtriert, auf etwa 45 *ccm* ausgewaschen und die Lösung mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Die Fällung des Goldes wurde dann wie angegeben ausgeführt. Zu dem 150 *ccm* betragenden Filtrat, vermehrt um das Waschwasser vom Gold, wurde direkt Dimethylglyoximlösung gegeben und der entstandene Palladiumniederschlag auf Papier abfiltriert und zur Wägung gebracht.

Zur Trennung des Goldes von Platin wurde eine Mischung von 25 *ccm* Goldlösung (mit 25,04 *mg* Gold nach der Hydrochinonmethode) und 25 *ccm* Platinlösung (mit 25,75 *mg* Platin nach der Formiatmethode) mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und das Gold wie beschrieben, aber mit 3 *ccm* 1%iger Hydrochinonlösung, gefällt und abfiltriert. Das Filtrat dampfte man in einer Glühschale zur Trockne und glühte die Schalenwände mit voller Mékerflamme 5 Min. bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz. Die Königswasserlösung des Glührückstandes wurde wie beim Gold durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreit und filtriert. Das Filter samt Unlöslichem wurde verascht und wie vorher behandelt. Die Lösung kam zur Hauptlösung, die man auf etwa 225 *ccm* verdünnte, mit Natriumbicarbonat und Bromkresolpurpur auf einen p_H-Wert von 6 brachte und dann zum Sieden erhitzte. Die Fällung des Platins erfolgte dann durch allmählichen Zusatz von 100—125 *mg* krystallisiertem Natriumformiat. Nach 45 Min. Kochen und 10 Stdn. Stehenlassen wurde das Platin abfiltriert und durch Nachwischen mit kleinen Stückchen aschefreiem Filtrierpapier quantitativ aufs Filter gebracht, verascht und gewogen. Die Werte des Blindversuchs sind bei den nachfolgenden Zahlen,

Vorhanden			Gefunden		
Gold *mg*	Palladium *mg*	Platin *mg*	Gold *mg*	Palladium *mg*	Platin *mg*
16,85	24,85	—	16,83	24,85	—
13,70	24,85	—	13,69	24,85	—
17,14	24,85	—	17,10	24,90	—
18,33	24,85	—	18,36	24,85	—
25,07	—	25,75	25,05	—	25,75
25,07	—	25,75	25,03	—	25,70
25,07	—	25,75	25,06	—	25,85

die die Trennung des Goldes von Palladium und Platin wiedergeben, abgezogen.

In gleich günstiger Weise wie vorher konnten 34 *mg* Gold von 25 *mg* Kupfer durch Fällung mit Hydrochinon aus 1,2 n-salzsaurer Lösung getrennt werden, ebenso 25,07 *mg* Gold von 7 *mg* Nickel und 5 *mg* Zink. Bei einer Wiederholung des letzten Versuchs und 10stündigem Stehenlassen vor dem Abfiltrieren der Goldfällung wurden 2mal 25,16 *mg* Gold ausgewogen. Der Niederschlag hatte also eine geringe Menge der Beimengungen aufgenommen. In goldfreien Lösungen geben Kupfer, Nickel und Zink mit Hydrochinon keine Fällung.

Aus Lösungen von silberhaltigen Legierungen scheidet man das Silber als Chlorid ab, filtriert und fällt im Filtrat das Gold mit Hydrochinon nach Entfernung der Salpetersäure. Wolfram stört, denn es fällt als Oxyd aus saurer Lösung ebenfalls aus und muß daher gegebenenfalls vorher entfernt werden.

Eine weitere Versuchsreihe betraf die Bestimmung des Goldes in Edelmetallkörnern, die mit Schwefelsäure ausgekocht werden. Es bleiben neben Gold noch Platin und Palladium zurück, bisweilen auch geringe Mengen Rhodium, Osmium, Ruthenium und das Iridium. Sämtliche Beimengungen können mit Königswasser in Lösung gehen, aus welcher dann das Gold nach Entfernung der Salpetersäure durch ein Reduktionsmittel gefällt wird; gewöhnlich wird hierzu Schwefeldioxyd verwendet. Die nachfolgenden Zahlen geben die Versuchsergebnisse bei der Bestimmung des Goldes neben Platin und Palladium nach der Schwefeldioxyd- und der Hydrochinonmethode wieder.

Methode	Vorhanden			Gefunden
	Gold *mg*	Platin *mg*	Palladium *mg*	Gold *mg*
Fällung mit Schwefeldioxyd	33,79	—	—	33,78
„ „ „	33,79	25,75	—	34,15
„ „ „	33,79	—	25,00	33,81
„ „ „	33,79	—	50,00	33,86
Fällung mit Hydrochinon	33,79	—	—	33,81
„ „ „	33,79	50,00	—	33,80
„ „ „	32,19	23,41	22,95	32,30
„ „ „	36,07	23,27	21,04	36,09
„ „ „	33,57	22,93	24,48	33,55
„ „ „	33,79	—	50,00	33,78
„ „ „	168,97	25,75	—	168,73

Die Fällung des Goldes gibt also bei der Hydrochinonmethode im allgemeinen bessere Werte wie die Schwefeldioxydmethode, bei welcher der erhebliche Mehrbefund bei dem leider nur einmaligen Versuch in Gegenwart von Platin zu beachten ist. Die Fällung mit Schwefeldioxyd wurde nach den Angaben von W. F. Hillebrand und G. E. Lundell[1]) ausgeführt.

[1]) Applied Inorganic Analysis, S. 288 (1929).

Goldfreie Platinlösungen geben mit Hydrochinon keine Fällung, dasselbe gilt für goldfreie Lösungen von Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium. Mit goldhaltigen Lösungen dieser vier Metalle, die doch in edelmetallhaltigen Rückständen häufig vorkommen, sind anscheinend keine Versuche unternommen worden. Sie wären doch zur Klärung der Goldbestimmung ebenfalls notwendig gewesen. Eine Palladiumlösung vom p_H-Wert 6 mit gerade soviel Salzsäure versetzt, daß die braune Oxydfällung in Lösung ging, gab mit Hydrochinon beim Kochen sofort einen grauen Niederschlag. Nach 1stündigem Stehen war im Filtrat dieses Niederschlags Palladium weder mit Dimethylglyoxim noch mit p-Dimethylamino-benzyliden-rhodanin nachweisbar. Palladium läßt sich also auf diese Weise quantitativ abscheiden.

Als Fällungsmittel für Gold eignen sich nach den angeführten Versuchsergebnissen unter denselben Bedingungen wie beim Hydrochinon mit gleich gutem Erfolg u. a. Amidol, Rhodinal, Resorcinol, Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Phenylendiamin, Pyrocatechol, Photol, Phloroglucinol und o-Aminophenol. Phenol fällt nicht quantitativ.

Für den qualitativen Nachweis von Verunreinigungen in den auf dokimastischem Weg erhaltenen Edelmetallkörnern, die ja bekanntlich nie ganz rein sind, benutzt R. Jirkovský[1]) Tüpfelreaktionen nach F. Feigl.

Die Probierkörner löst man in möglichst wenig Salpetersäure und filtriert die Lösung durch ein Mikrofilter. Der unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit heißem Wasser sorgfältig silberfrei gewaschen. Mit dem Silberreagens von Feigl, dem p-Dimethylamino-benzyliden-rhodanin, darf das Waschwasser keine Reaktion auf Silber geben. Den unlöslichen Rückstand löst man in Königswasser. Man verwendet dann die salpetersaure wie auch die Königswasserlösung zur Prüfung auf Verunreinigungen, deren Vorhandensein sich aus der Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung des verwendeten Rohmaterials ziemlich sicher voraussehen läßt.

Zum Nachweis von Blei, das in allen Körnern enthalten ist, eignet sich am besten Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan nach A. Trillat[2]). Silber, Kupfer, Nickel, Zink, Calcium und Antimon müssen durch Zusatz von Kaliumcyanid und Seignettesalz unschädlich gemacht werden. Das Gleiche gilt für den Nachweis mittels Dithizons. Die Benzidinreaktion versagt, bei Anwesenheit von Kupfer auch die Reaktion mit Carminsäure. In allen Körnern läßt sich auch Kupfer durch die Benzoinreaktion und Eisen durch die sehr charakteristische Färbung auf Ferrocyanidpapier feststellen. Wismut weist man durch die Cinchonin-Kaliumjodidreaktion nach und durch die induzierte Reaktion mit Bleichlorid nach F. Feigl und P. Krumholz[3]). Im unlöslichen Rückstand läßt sich mit Rhodamin B oder mit Phosphormolybdänsäure das Antimon identifizieren. In den Körnern von Sphaleritkonzentraten wurde Zink nachgewiesen, die Kakothelinreaktion auf Zinn versagte jedoch. W. M. Hartmann.

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 287 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 383 (1928). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **79**, 213 (1930).

Titan. Von der Möglichkeit der Fällung mittels 5,7-Dibromoxychinolins machen A. M. Sanko und A. J. Burssuk[1]) Gebrauch. Auf gewisse Vorzüge von Dihalogenderivaten des Oxins als Reagens ist schon früher von R. Berg[2]), z. T. gemeinsam mit H. Küstenmacher hingewiesen worden, die auch Arbeitsvorschriften für die in Frage kommenden Metalle (Kupfer, Eisen, Titan) angegeben haben. Sanko und Burssuk führen mit diesem Reagens die Bestimmung kleiner Mengen Titan, Eisen und Aluminium nebeneinander aus, und zwar auf folgende Weise: *Bestimmung des Aluminiums (allein):* Die Lösung, die 6—8 *mg* Aluminiumoxyd enthalten möge, wird mit 3 *g* Ammoniumnitrat und 15 Vol.-% Aceton versetzt, mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion gebracht und zum Sieden erhitzt. Man gibt hierauf unter Umschwenken tropfenweise eine warme 1%ige Lösung des 5,7-Dibromoxychinolins in Aceton hinzu und erwärmt die Flüssigkeit noch 10 Min. auf dem Wasserbad. Die Fällung wird mit 5—20 *ccm* Reagens durchgeführt; größere Überschüsse sind zu vermeiden. Zum Filtrieren empfehlen sich Glasfiltertiegel Nr. 4. Das Auswaschen erfolgt zunächst mit 10%iger wäßriger Acetonlösung, die etwa 1,5% Ammoniumacetat und etwas Ammoniak enthält, dann mit warmem Wasser. Der Niederschlag kann bei Temperaturen bis zu 190° getrocknet werden. — *Bestimmung von Aluminium, Eisen und (vierwertigem) Titan in Mischung:* Die Analysenlösung wird mit 2 *g* Weinsäure und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit 5 *ccm* 2 n-Salzsäure und 15% ihres Volumens an Aceton versetzt und erwärmt. Unter diesen Bedingungen scheidet sich nur Eisen aus. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages werden in einem aliquoten Teil des Filtrats Titan und Aluminium bestimmt: Man versetzt die zur Weiterbehandlung bestimmte Flüssigkeitsmenge mit 2 n-Salzsäure — und zwar mit 10 *ccm* je 100 *ccm* Filtrat — und mit Aceton und erhitzt zum Sieden. Es fällt hierbei das Titan als Titanyldibromoxinat $[TiO(C_9H_4Br_2NO)_2]$ aus, das nach dem Absitzen auf dem Wasserbad abfiltriert, ausgewaschen und gewogen wird. Im Filtrat vom Titan endlich bestimmt man nach dem Neutralisieren mit Ammoniak das Aluminium, wie eingangs beschrieben. Liegen größere Eisenmengen vor, so empfehlen die Verfasser, nacheinander gewöhnliches 8-Oxychinolin (zur Abtrennung und Bestimmung des Eisens) und Dibromoxychinolin (zur Bestimmung des Aluminiums und Titans) anzuwenden. In diesem Fall werden zur Analysenlösung 1 *g* Weinsäure, 3 *g* Acetonnatrium, Ammoniak bis zur Neutralisation, darauf 10 *ccm* konz. Essigsäure und in der Kälte tropfenweise die erforderliche Menge 2%iger Oxinacetatlösung gegeben. Der entstehende Eisenniederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballt, wird mittels eines Glasfiltertiegels 4 abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Ein Drittel bis die Hälfte des Filtrats wird mit Salzsäure, Ammoniumnitrat und Aceton versetzt (je 100 *ccm* Endvolumen: 10 *ccm* 2 n-Salzsäure, 2 *g* Ammoniumnitrat, 15 *ccm* Aceton). Man erwärmt auf 50° und bromiert das überschüssige Oxychinolin durch einen möglichst

[1]) Journ. angew. Chem. [russ.] **9**, 895 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3928 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 433, 434 (1934).

geringen Bromid-Bromatüberschuß (als Anhaltspunkt über die erforderliche Menge diene: etwa 9 *ccm* 0,2 n-Bromat-Bromidlösung, falls 9,8 *mg* Eisen vorhanden waren und 6 *ccm* 2%ige Oxychinolinlösung angewendet wurden). Beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter gleichzeitigem Schütteln scheidet sich der Titanniederschlag ab. Er wird nach dem Abfiltrieren zunächst mit 200 *ccm* 0,04 n-Salzsäure, die 10 *ccm* Aceton enthalten, dann mit Wasser ausgewaschen und bei 185° getrocknet. Das Aluminium ist wieder, wie oben beschrieben, im Filtrat zu bestimmen.

Zwei weitere Arbeiten haben im besonderen die Ermittlung des Titangehalts in Gußeisen und Stahl zum Gegenstand. Die zunächst folgende Vorschrift zur colorimetrischen Bestimmung mit Hilfe von Chromotropsäure stammt von G. A. Pjatschenko und M. W. Rajetzki[1]): Die Lösung von 0,5 *g* Gußeisen oder Stahl in 15 *ccm* Schwefelsäure wird mit konz. Salpetersäure oxydiert und dann bis zum Verschwinden der Salpetersäuredämpfe gekocht. Die entstandenen Sulfate werden in heißem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben filtriert, mit konz. Ammoniak bis zur nur schwach sauren Reaktion abgestumpft, zur Marke aufgefüllt und durch Schütteln mit 3%igem Zinkamalgam im verschlossenen Kolben reduziert. Zum Colorimetrieren dienen etwa 5—10 *ccm* dieser reduzierten Lösung, die nach der Vorschrift der Verfasser in einem (nicht näher beschriebenen) Colorimetergefäß mit destilliertem Wasser verdünnt, mit 2 *ccm* Chromotropsäurelösung versetzt und auf 50 *ccm* aufgefüllt werden sollen. In ein zweites gleiches Colorimetergefäß wird die gleiche Chromotropsäuremenge im gleichen Volumen Wasser aus einer Bürette so lange mit einer TitanIII-lösung bekannten Gehalts versetzt, bis die Flüssigkeiten in beiden Colorimetergläsern gleich stark rötlichgelb gefärbt sind. Die Titan-Vergleichslösung ist durch Aufschließen von Titandioxyd mit Kalium-Natriumcarbonat und Auflösen der Schmelze in Schwefelsäure herzustellen.

Einen völlig andersartigen Weg, die Abtrennung des Titans durch Elektrolyse mittels einer Quecksilberkathode, schlagen A. M. Dymow und O. A. Wolodina[2]) ein. Das Verfahren soll auf schnellem Wege zu genauen Ergebnissen führen.

Über einige Farbreaktionen des drei- und vierwertigen Titans, die z. T. auch analytisch von Bedeutung sind, wird eingehend in zwei Mitteilungen von M. Schenk[3]) berichtet. Zunächst einmal lassen Extinktionsmessungen (mit Hilfe eines lichtelektrischen Colorimeters) darauf schließen, daß Lösungen der Sulfate des drei- und vierwertigen Titans unter Bildung einer braunvioletten Komplexverbindung miteinander reagieren, deren Färbung auch als Ursache der dunklen Zwischenstufen bei der Reduktion von TitanIV-lösungen anzusehen ist. Diese Zwischenverbindung enthält die beiden Wertigkeitsstufen TitanIII und IV

[1]) Journ. angew. Chem. [russ.] **8**, 718 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4187 (1936). — [2]) Betriebslaboratorium [russ.] **5**, 1047 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 111 (1937). — [3]) Helv. Chimica Acta **19**, 625, 1127 (1936).

im Verhältnis 4:3; der Verfasser legt ihnen das Oxyd Ti_7O_{12} bzw. $3\,TiO_2 \cdot 2\,Ti_2O_3$ zugrunde[1]), das nach O. v. d. Pfordten[2]) auch bei der Reduktion von Titandioxyd mittels Wasserstoffs erhalten wird, und formuliert die Bildung der braunen Sulfat-Komplexverbindung in folgendem Sinn:

$$(TiIVO)_3 \cdot (SO_4H)_6 + 2\,Ti_2III(SO_4)_3 \rightleftarrows (TiIVO)_3 \cdot Ti_4III(SO_4)_8(SO_4H)_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Chloride des Titans reagieren nur bei Gegenwart von Schwefelsäure. Fluoride verhindern die Umsetzung (Absorptionskurven und ausführliche Belegzahlen für diese wie für die nachstehenden Befunde im Original). Eine andere intensiv gefärbte Verbindung ergibt TitanIII-sulfat mit starker wäßriger Alkalirhodanidlösung. Gefärbte Rhodandoppelsalze des dreiwertigen Titans sind allerdings schon seit längerer Zeit bekannt[3]), jedoch weist der Verfasser darauf hin, daß speziell die Umsetzung mit TitanIII-sulfat[4]) unter bestimmten Bedingungen zu kräftig blau gefärbten Lösungen führt, deren Lichtabsorption zu etwa der 60fachen derjenigen einer gewöhnlichen, schwach lila gefärbten TitanIII-sulfatlösung ermittelt wird. Allerdings besteht keine Möglichkeit, diese Farbreaktion colorimetrisch auszuwerten, da die Abhängigkeit der Extinktion von der Verdünnung nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht, sondern die Farbtiefe von der absoluten Konzentration des Rhodanids abhängt. Daß im Gegensatz hierzu die gebräuchlichste Farbreaktion auf Titan, die mit Wasserstoffsuperoxyd, für die colorimetrische Bestimmung einwandfrei verwendbar ist, hat sich auch mit dem vom Verfasser verwendeten photoelektrischen Gerät zeigen lassen. Für das Verhältnis TiO_2:H_2O_2 ergibt sich aus den Messungen der Wert 1:1. — Als neuen Nachweis für (vierwertiges) Titan gibt der Verfasser eine Reaktion mit einer Reihe von Phenolen und Phenolderivaten an, die in 80—100%ig schwefelsauren Lösungen eine intensiv blutrote Färbung erzeugen[5]). So wird mit gewöhnlichem Phenol, ebenso mit Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol, β-Naphthol, Thymol, o-Aminophenol, Salicylsäure ein Farbton erhalten, der etwa dem des Ferrirhodanids in schwefelsaurer Lösung entspricht und der nur in sehr dünnen Schichten etwas gelber erscheint. Auch die Lichtabsorption ist nahezu die gleiche. Zwischen den einzelnen Phenolen sind lediglich kleine Nuancenunterschiede erkennbar. So gibt Hydrochinon etwas stärker blaustichige Töne als Salicylsäure oder Brenzcatechin. Mit Nitrophenolen und mit Phenolsulfosäuren versagt die Reaktion ganz. Andere Kationen stören nicht oder als gefärbte

[1]) Das Oxyd $Ti_{10}O_{17}$, das den Meßergebnissen nach allenfalls noch in Frage kommen könnte (TiIII:TiIV = 3:2 statt 4:3!), scheidet wegen der komplizierten Konfiguration seiner Sulfate aus. — [2]) Ann. der Chem. **234**, 257 (1886). — [3]) A. Stähler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 2619 (1905). — [4]) Hergestellt durch Reduktion von TitanIV-sulfat mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung. — [5]) Der Verfasser betont ausdrücklich, daß diese Farbreaktion anderer Art ist als einige schon bekannte Färbungen, die TitanIV-salze und gewisse organische (auch phenolartige) Substanzen in wäßrigen oder verdünnt sauren Lösungen ergeben. Zusammenstellung von Schrifttumsangaben über solche Reaktionen finden sich im Original!

Ionen höchstens dann, wenn sie in größerer Konzentration vorhanden sind. Die Empfindlichkeit der Reaktion, die für Titan spezifisch ist, wird etwa 5mal höher angegeben, als die der TitanIV-Wasserstoffsuperoxydreaktion. Allerdings nimmt die Intensität der Färbung mit der Zeit ab, so daß sich keine Dauerstandardlösungen herstellen lassen. Diese Schwierigkeit entfällt natürlich, wenn statt mit einem Vergleichscolorimeter mit Photometer und Kompensationsfilter gearbeitet wird. Für den qualitativen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung erscheint besonders die Reaktion mit Salicylsäure zweckmäßig. Zum *Titannachweis* nach dieser Methode werden Mineralien, Zinkweiß usw. mit Bisulfat aufgeschlossen. Textilien, Lacke, Kunstmassen müssen vor dem Aufschließen verkohlt und an der Luft ausgeglüht werden. Stickstoffsäuren müssen in jedem Fall, auch bei löslichen Salzen, durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure restlos entfernt werden, da sowohl Nitrate als auch Nitrite die Reaktion stark stören. Die beim Aufschluß erhaltenen Sulfate werden mit Schwefelsäure von etwa 84 Gewichtsprozent etwas verdünnt und mit einigen Salicylsäurekryställchen im Reagensglas geschüttelt. Rotfärbung, bei Spuren Orange- oder Gelbfärbung, zeigt die Anwesenheit von Titanverbindungen an. Es sind noch 0,12 γ Titan im Kubikzentimeter sehr deutlich erkennbar. — Bei der *photometrisch-quantitativen* Auswertung der Reaktion zeigt sich eine Abhängigkeit der Farbtiefe sowohl von der Schwefelsäurekonzentration als auch vom Salicylsäureüberschuß, der (im Molverhältnis ausgedrückt) das 100fache des vorliegenden Titans betragen muß, wenn letzteres zu voller Umsetzung gelangen soll. Ist diese Bedingung jedoch erfüllt, so sind die Meßwerte gut reproduzierbar und die Extinktion steht gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz in linearer Abhängigkeit von der Konzentration. Für Bestimmungen mit dem Stufenphotometer sind die Lichtfilter S 50 und S 57 zu verwenden. Als günstigste Meßbedingung werden eine Schwefelsäurekonzentration von 86—87 Gewichtsprozent, eine Titandioxydkonzentration von 0,2—40 *mg* im Liter und ein Salicylsäurezusatz von 0,7—1,4 *g* je 100 *ccm* Lösung angegeben. Wegen des allmählichen Verblassens des Farbtones muß die Messung spätestens 2 Stdn. nach dem Mischen der Reagenzien erfolgen. R. Klockmann.

Cer. Eine Nachweismethode für Cer, die auf der Oxydation von Leukomalachitgrün beruht, wird von Leonid Kuhlberg[1]) beschrieben. *Arbeitsweise:* Die auf Cer zu prüfende Lösung wird mit einigen Tropfen n-Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und auf einem Uhrglas mit Leukomalachitgrünlösung, die aus einer Capillare hinzugefügt wird, zusammengebracht (die Leukomalachitgrünlösung ist durch Auflösen von 0,1 *g* fester Substanz in 5 *ccm* 40%iger Essigsäure herzustellen und im Dunkeln aufzubewahren). Bei Gegenwart von Cer, auch von ursprünglich dreiwertigem, das autoxydativ in die vierwertige Stufe übergeht, entsteht eine blaugrüne Färbung. Als Erfassungsgrenze werden 0,03 γ Cer in einer Verdünnung von 1:340000

[1]) Journ. angew. Chem. [russ.] **8**, 1452 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107, I**, 4335 (1936).

angegeben. Bei Anwesenheit von mehr als der hundertfachen Menge Thorium ist der Nachweis erschwert, so daß es sich empfiehlt, das Thorium durch Zugabe von Kaliumferrocyanid zu entfernen. Der Cer-Nachweis gelingt dann noch bei einem 1000fachen Überschuß an Thorium. Die gleichfalls störenden Hydroxyde von Mangan, Kobalt, Silber und Thallium werden nach Zugabe von 10%iger Kaliumcyanidlösung bis zur nahezu völligen Auflösung des Niederschlags durch Zusatz von etwas n-Natronlauge ausgefällt. R. Klockmann.

Thorium. Zum Nachweis geringer Mengen Thorium und seiner Zerfallsprodukte in gewöhnlichen Materialien bedienen sich R. D. Evans, G. D. Finney, A. F. Kip und R. Mugele[1]) verschiedener Verfahren der Auszählung von α-Teilchen. Eine weitere Möglichkeit besteht im Nachweis einer schwachen γ-Strahlung.

Quantitative Thoriumbestimmungen führt L. E. Kaufmann[2]) mittels Sebacinsäure aus. *Arbeitsvorschrift:* Die seltenen Erden werden durch Fällung mittels Fluß- oder Oxalsäure von den anderen Elementen der gleichen Gruppe abgetrennt und sodann in neutrale Nitrate übergeführt. Ihre siedende Lösung, die das Thorium enthält, wird mit kleineren Anteilen alkoholischer Sebacinsäurelösung (30 *g* im Liter) versetzt, wobei das Thorium ausfällt. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in der Hitze mit rauchender Salpetersäure behandelt, bis keine Stickoxyde mehr entstehen. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure wird der Rückstand in Wasser gelöst und abermals mit Sebacinsäure gefällt. Der nun erhaltene Niederschlag wird ebenfalls gewaschen und geglüht. Er besteht aus völlig reinem Thoriumdioxyd. R. Klockmann.

Arsen. Bei der titrimetrischen Bestimmung von ArsenIII mit Kaliumbromat verwenden L. Szebellédy und W. Madis[3]) die Osmiumsäure als Redoxindikator.

Eine schwach schwefelsaure, mit etwas Osmiumsäure versetzte Arsenitlösung wird von ausgeschiedenem kolloidalen Osmium sofort tief blauschwarz gefärbt. Beim Hinzufügen der äquivalenten Menge Kaliumbromat verschwindet die Blaufärbung wieder. Dieser Vorgang kann mehrfach nach beiden Richtungen wiederholt werden. An Osmiumsäure sind etwa 2,5—5 *mg* erforderlich. Nimmt man mehr, so wird das durch das Arsenit abgeschiedene Osmium koaguliert, und das Brom des überschüssigen Kaliumbromats oxydiert diese größeren Teilchen nur langsam wieder zu farbloser Osmiumsäure, so daß man leicht übertitrieren kann. Zu wenig Osmiumsäure gibt eine zu schwache und zögernd eintretende Reduktion zu Osmium. Die Säurekonzentration darf in bezug auf Schwefelsäure höchstens 0,1 n sein; dabei bewirken am Ende der Titration 1- -2 Tropfen der Bromatlösung einen sehr scharfen Farbenumschlag. Es werden jedoch 0,15 *ccm* weniger Bromatlösung als berechnet verbraucht.

[1]) Physical Rev. [2] **47**, 791 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3681 (1935). — [2]) Journ. angew. Chem. [russ.] **8**, 1520 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 513 (1936). — [3]) Mikrochim. Acta **1**, 226 (1937).

Der Minderverbrauch steigt auf 0,5 *ccm* Bromatlösung, wenn die Schwefelsäurekonzentration nur 0,002 n ist; er fällt aber auf 0,1 *ccm*, wenn man durch die saure Arsenitlösung vor dem Zusatz von Osmiumsäure 10 Min. Kohlendioxyd leitet. Anscheinend betätigt sich hier der Luftsauerstoff bei der Oxydation des kolloidalen Osmiums und der bleibende Minderverbrauch von 0,1 *ccm* Bromatlösung dürfte durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff in der Bromatlösung zu erklären sein. Diese durch den Luftsauerstoff induzierte Reaktion kann aber durch Zusatz von etwas Natriumbromid bis zu einem gewissen Grad verhindert werden. Allzuviel Natriumbromid begünstigt aber die Koagulation des kolloidalen Osmiums ebenso wie Erwärmen. Erhöhung der Temperatur ist jedoch überflüssig, da die Reaktion schon bei Zimmertemperatur normal verläuft.

Die oxydimetrische Bestimmung des Arsenit-Ions führt man nun folgendermaßen aus. Die neutrale, das Arsen in dreiwertiger Form enthaltende Lösung wird mit 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* verdünnt; dann werden 0,25 *g* Natriumbromid und 2 *ccm* 0,25%ige Osmiumsäurelösung zugefügt, wodurch sich die Lösung tief blauschwarz färbt. Nun titriert man mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung bis zur Abschwächung der Farbe nach Graublau, worauf man die Bromatlösung nur noch tropfenweise zugibt und nach jedem Tropfen 20—30 Sek. wartet, bis die Flüssigkeit mit dem letzten Tropfen entfärbt ist. Auf diese Weise wurden für 10 bzw. 20 und 30 *ccm* etwa 0,1 n-As_2O_3-Lösung im Mittel 10,01 bzw. 20,03 und 29,95 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung verbraucht. Berechnet waren 10,01 bzw. 20,03 und 30,04 *ccm*.

Bei einer potentiometrischen Nachprüfung der Methode (ohne Osmiumsäure) durch J. Jónás wurden verbraucht im Mittel 20,067 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung für je 20 *ccm* derselben Arsenitlösung.

Will man sich von der Eigenschaft der Osmiumsäure, als Redoxindikator zu dienen, überzeugen, so erwärmt man die austitrierte Arsenlösung etwas und setzt etwa 0,30 *ccm* Arsenitlösung zu, die zur Wiederausscheidung des kolloidalen Osmiums erforderlich sind. Nach 1 Min. wird die Lösung blaßgrau und nach 2—3 Min. tiefblau. Zum Verschwinden der Färbung gebraucht man dann wieder tropfenweise genau 0,30 *ccm* Bromatlösung wie vorher.

Für die mikroanalytische Ausführung dieser Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsenit titriert man mit kleineren Reagenzienmengen in geringerem Volumen. Die Reaktionslösungen läßt man aus Feinpipetten mit 0,01 *ccm* Teilung einfließen. Die Arsenitlösung versetzt man in einem 25 *ccm* fassenden, farblosen Erlenmeyerkölbchen mit 0,5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und 1 *ccm* 2,5%iger Natriumbromidlösung, füllt auf 5 *ccm* auf, setzt 0,1 *ccm* 0,25%ige Osmiumsäurelösung zu und titriert aus einer 3 *ccm*-Mikrobürette tropfenweise mit 0,1 n-Bromatlösung, bis die Flüssigkeit etwa 0,01—0,02 *ccm* vor dem Äquivalenzpunkt blaugrau wird. Dann titriert man mit Bruchteilen eines Tropfens, unter Einhaltung von 20—30 Sek. Wartezeit bei jedem Zusatz, weiter bis zur Entfärbung. Der Endpunkt läßt sich besser erkennen,

wenn man zum Vergleich ein gleichartiges Kölbchen mit 5 *ccm* Wasser benutzt. Auf diese Weise wurden für 1,000 bzw. 2,000 und 3,000 *ccm* der verwendeten Arsenitlösung 1,001—1,005 bzw. 2,003—2,008 und 3,012 bis 3,015 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung verbraucht. Berechnet waren 1,004 bzw. 2,007 und 3,011 *ccm*. Die sehr genaue Mikrotitration empfiehlt sich des hohen Preises der Osmiumsäure halber auch beim Vorhandensein größerer Arsenitmengen. Man kann die austitrierten Lösungen auch sammeln und die Osmiumsäure daraus durch ein verhältnismäßig einfaches Verfahren, das aber nicht angegeben ist, wiedergewinnen.

Die Bestimmung von drei- und fünfwertigem Arsen nebeneinander führt I. M. Dubrowin[1]) auf zweierlei Art aus. I. Eine Einwage wird in Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt und mit Kaliumbromatlösung wie gewöhnlich titriert. Eine zweite Einwage wird mit Salzsäure und Hydrazinsulfat destilliert und das Gesamtarsen im Destillat wie vorher titriert. Aus der Differenz ergibt sich das fünfwertige Arsen. II. Man löst die Probe in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Schwefelsäure und destilliert das dreiwertige Arsen ab. Nach Zusatz eines Reduktionsmittels wird die Vorlage gewechselt und das zurückgebliebene, jetzt zu ArsenIII reduzierte fünfwertige Arsen überdestilliert. Beide Destillate werden getrennt titriert. Methode I ist als die schnellere vorzuziehen.

Zur Bestimmung des Arsens in Stahl und Roheisen nach der Entwicklungsmethode lösen A. T. Sweschnikow und J. W. Smirnowa[2]) 1 *g* der Probe in verdünnter Salpetersäure, dampfen die Lösung in einer Porzellanschale ein und glühen $^1/_2$ Stde. lang. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand mit 40 *ccm* konz. Salzsäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat und erwärmt bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Die Lösung bringt man in einen 100 *ccm*-Kolben mit soviel Schwefelsäure (1:4), daß der Kolben zu $^3/_4$ seines Inhalts gefüllt ist. Dann wird ein Stopfen aufgesetzt mit einem Calciumchloridröhrchen, das einen mit 5%iger Bleiacetatlösung getränkten Wattebausch und ein weiteres Röhrchen von 15 *cm* Länge enthält, das mit 1%iger Bleiacetatlösung getränkte Watte gefüllt ist zur Zurückhaltung von etwa auftretendem Schwefelwasserstoff. Es wird dann ein drittes Röhrchen von 0,6 *cm* ∅ angeschlossen, in dem sich ein mit 5%iger Mercurichloridlösung getränkter Filtrierpapierstreifen befindet. Dann wird das Kölbchen schwach erwärmt. Der angefärbte und getrocknete Papierstreifen wird hierauf mit solchen verglichen, die man auf die gleiche Weise mit bekannten Arsenmengen erhalten hat.

Bei der Bestimmung des Arsens in Stählen aller Art nach der Stannochloridmethode von C. Mazzetti und P. Agostini[3]) schlägt D. Lombardo[4]) zur Verkürzung der Arbeitszeit folgende Ausführung vor. In einem 600 *ccm* fassenden bedeckten Becherglas übergießt

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 888 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4998 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 271 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3188 (1937). — [3]) Gazz. chim. ital. **53**, 257 (1923). — [4]) Metallurgia ital. **29**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 260 (1937).

man 10 *g* der Probe, bei mehr als 0,2% Arsen weniger, bei Wolframstählen 5 *g* allmählich mit 80 *ccm* Königswasser und kühlt bei zu heftiger Reaktion unter fließendem Wasser. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man schwach und dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Sandbad zur Trockne bei anschließendem Erhitzen bis zum Verschwinden der Säuredämpfe. Den Abdampfrückstand versetzt man mit 80 *ccm* konz. Salzsäure und erhitzt auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung. Dann filtriert man in einen 500 *ccm*-Kolben über Asbest und wäscht Schale und Rückstand mit 60—80 *ccm* warmer Salzsäure nach. Zu dem Kolbeninhalt gibt man 2 *ccm* 0,03%ige Mercurichloridlösung, 100 *ccm* Stannochloridlösung (450 *g* $SnCl_2$ in 800 *ccm* konz. Salzsäure gelöst) nebst etwa 0,5 *g* Natriumbicarbonat zu, setzt einen durchbohrten Gummistopfen auf und schließt ein Abschlußgefäß mit Natriumbicarbonatlösung an. Man erhitzt nun 2 Stdn. auf 65—75° C; filtriert über Asbest ab und wäscht den Niederschlag erst 3—4mal mit Salzsäure (1:3), dann mit 100—150 *ccm* 5%iger Ammoniumchloridlösung aus. Den Asbest mit dem Niederschlag übergießt man im ersten Becherglas mit 80—100 *ccm* Wasser, schüttelt durch, setzt überschüssige titrierte Jodlösung und 4—5 *g* Natriumbicarbonat zu, rührt um und läßt 5 Min. stehen. Nach Zugabe von 5 *ccm* Stärkelösung titriert man mit Natriumarsenitlösung und einen Überschuß davon wieder mit Jodlösung zurück. Die Resultate werden durch Anwesenheit von Cr, Ni, Co, V, Mo, Ti, Zr, Cu, Al, B, Mn und W nicht beeinflußt.

In einer größeren Arbeit hat B. Tougarinoff[1]) verschiedene Methoden zur Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn nachgeprüft.

Bei der Destillationsmethode wurde ein Ganzglasapparat mit einem 750 *ccm* fassenden Destillationskolben verwendet bei Einwage von meistens 25 *g* Metall in Form von Bohr- oder Feilspänen. Als Lösemittel dienten 220 *ccm* einer Auflösung von 1000 *g* arsenfreiem Eisenchlorid ($FeCl_3 . 6 H_2O$) in 250 *ccm* Wasser. Bei gelindem Erwärmen und gelegentlichem Umschwenken geht das Zinn in längstens 20 Min. in Lösung. Dann läßt man durch den Tropftrichter 100 *ccm* konz. Salzsäure hinzutropfen und destilliert im Kohlensäurestrom. Unter diesen Bedingungen gehen selbst 50—60 *mg* Arsen nahezu quantitativ mit den ersten 100 *ccm* des Destillates über. Im zweiten 100 *ccm*-Teil des Destillates waren auf jodometrischem Wege nur 0,02—0,2 *mg* Arsen festzustellen, im dritten Destillat nur Spuren bis 0,05 *mg*. Bei zwei Versuchen wurden 50 bzw. 100 *mg* Sb_2O_3 zugesetzt. Im zweiten (100 *ccm*) Destillat wurden 0—0,03 *mg* Antimon festgestellt und im dritten 0,003—0,05 *mg*. Antimon geht also in nennenswerter Menge nicht mit über; die geringfügige Menge ist als Kompensation für die bei der ersten Destillation im Kolben zurückbleibende Spur Arsen anzusehen. Im zweiten Destillat befanden sich noch 0,06—0,3 *mg* Zinn und im dritten 0,1—0,4 *mg*. Zinn stört aber nicht.

Erfolgt der Aufschluß der Zinnmetallprobe durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in einem kurzhalsigen Rundkolben, wobei nach den

[1]) Bull. soc. chim. Belg. **46**, 141 (1937).

Angaben des Verfassers keine Arsenverluste auftreten, so muß der elementare Schwefel vor der Destillation vollständig verjagt werden, anderenfalls wirkt er in der konzentrierten Destillationsflüssigkeit reduzierend und es gelangt Schwefeldioxyd ins Destillat. Antimon geht bei der Destillation erst über, sobald die konz. Schwefelsäure $^1/_5$ des Gesamtvolumens der Lösung übersteigt. Enthält die Apparatur einen Destillationsaufsatz, so kann die Schwefelsäure sogar $^1/_3$ des Gesamtvolumens erreichen, ohne daß größere Mengen selbst bei Anwesenheit von viel Antimon mit überdestillieren. Zum Aufschluß werden 25 *g* Metall mit 100 *ccm* Schwefelsäure bis zur Zersetzung erhitzt und dann kräftig weiter, bis aller Schwefel verjagt ist, was $^3/_4$—1 Stde. dauern kann. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 *ccm* Wasser, erhitzt bis zum Klarwerden, führt die Lösung in den Destillationskolben über, setzt vorsichtshalber 0,5 *g* Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminchlorhydrat zu, läßt 150 *ccm* konz. Salzsäure einfließen, mit denen man den Aufschlußkolben ausspült, und destilliert 100 *ccm* ab in eine mit 100 *ccm* Wasser beschickte Vorlage.

Zur Titration des im Destillat befindlichen dreiwertigen Arsens gießt man das Destillat in eine konzentrierte Lösung von 30—35 *g* Natriumhydroxyd, kühlt schnell ab, neutralisiert mit konz. Salzsäure, gibt noch 20 *ccm* auf je 100 *ccm* der Lösung zu und titriert mit 0,05 n-Kaliumbromatlösung unter Verwendung von 3 Tropfen Methylrotlösung (1:1000) als Indikator. Da aber bei unbekanntem Arsengehalt ein Mehrverbrauch an Bromat zu verzeichnen ist, weil der Indikator durch lokal überschüssiges Bromat vorzeitig entfärbt wird, empfiehlt der Verfasser einen zweiten Versuch auszuführen, bei welchem der Indikator erst kurz vor dem Ende der Titration zuzusetzen ist.

Zur jodometrischen Titration wird das Destillat wie vorher neutralisiert, schwach salzsauer gemacht, mit 3 *g* Natriumbicarbonat versetzt und mit 0,02—0,01 n-Jodlösung titriert in Gegenwart von Stärke. Bei reinen Destillaten, wie sie bei der Eisenchloriddestillation anfallen, geht die Titration selbst mit 0,0005 n-Arsenlösungen gut von statten. Im vorliegenden Fall tritt aber der Endpunkt nur langsam ein und die Titration ist nicht genau, wenn nicht immer absolut reine Reagenzien in gleichen Mengen, auch für den nötigen Blindversuch, verwendet werden. Um die möglichen Fehlerquellen bei der direkten Titration zu umgehen, titriert der Verfasser das Arsen indirekt über das Silberarsenat. Er macht aber darauf aufmerksam, daß der Schwefelsäureaufschluß von 25 *g* Zinn einen gewissen Permanganatverbrauch aufweist. Bei zwei Versuchen wurden nach Verdünnung, Entfernung des Schwefeldioxyds und des freien Schwefels nach Abzug von 2,5 –3 *ccm* für die anwesenden Verunreinigungen (0,016% As, 0,001% Sb und 0,01% Fe) noch etwa 5 *ccm* 0,1 n-Permanganat-Lösung bis zur Rötung verbraucht. Er schließt daraus, daß etwa $^1/_{1000}$ des vorhandenen Zinns in zweiwertiger Form vorhanden ist.

Die indirekte Titration des Arsens über die vorangehende Fällung als Silberarsenat ist sehr zeitraubend und dürfte darum kaum angewendet werden. Es wird deshalb bezüglich der Einzelheiten auf das

Original verwiesen, das eine auf Versuchsergebnisse begründete Präzisierung der in der einschlägigen Literatur vorhandenen, sich widersprechenden Fällungsbedingungen enthält.

Es wird dann noch die Entwicklungsmethode besprochen mit den verschiedenen Arten, den gebildeten Arsenwasserstoff analytisch auszuwerten. Die für betriebstechnische Zwecke geeignete, rasch ausführbare Methode krankt aber an der unvollständigen Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff, weil sich ein Teil des Arsens beim reduzierenden Auflösen in elementarer Form abscheidet und deswegen eine Korrektur der erhaltenen Werte erforderlich macht. Dieser Korrekturwert ist unter Anwendung von je 25 *g* Zinn in Blättchen von 2—3 *cm* Länge, 0,2—0,5 *cm* Breite und 0,1 *cm* Dicke nach der Silberarsenatmethode, dem Gutzeitverfahren und spektrographisch mit guter Übereinstimmung im Mittel mehrerer Versuche für Zinn mit 0,007 und 0,016% Arsen zu etwa 0,25 *mg* Arsen ermittelt worden; für Zinn mit 0,026% Arsen betrug er etwas mehr, etwa 0,30 *mg* Arsen. Der Korrektionswert paßt sich anscheinend der Form der Analysenprobe wie auch dem vorliegenden Arsengehalt an und entspricht hier bei einer Einwage von 25 *g* etwa 0,001% Arsen.

Antimon beeinflußt die Arsenbestimmung nach der Entwicklungsmethode nur in ganz geringem Maße. Bei Versuchen mit je 20 *g* von künstlich hergestellten Zinnproben mit 0,05 bzw. 0,2 und 0,5%Antimon waren dem Arsenwasserstoff, der in Jodlösung absorbiert wurde, nur 0,01—0,02, bzw. 0,03—0,05 und 0,08—0,09 *mg* Antimon beigemengt. Das Antimon wurde spektroskopisch bestimmt nach vorausgegangener Fällung zusammen mit Kupfer durch Schwefelwasserstoff. 0,09 *mg* Antimon machen aber nur zwei Einheiten in der vierten Dezimale vom Arsenprozentgehalt aus.

Bei der Ausführung der Arsenbestimmung nach der Entwicklungsmethode wurden je 25 *g* Zinn in Blättchenform in einem kleinen Erlenmeyerkolben durch einen Tropftrichter mit 100 *ccm* konz. Salzsäure übergossen. Wenn die gleichmäßig verlaufende Wasserstoffentwicklung langsamer wird, erhitzt man etwas. Sobald alles Zinn gelöst ist, gibt man 100 *ccm* Wasser nach und erhitzt zum Kochen, dann schaltet man die zwei Absorptionskölbchen ab, durch deren Inhalt der entwickelte arsenhaltige Wasserstoff strömt. Im ersten Absorptionskölbchen befinden sich 10 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, auf 60 *ccm* mit Wasser verdünnt (eine Menge, die für Zinn mit bis zu 0,03% Arsen ausreicht). Zum Auffangen des flüchtigen Jods gibt man in das zweite Kölbchen 5 *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung, auf 60 *ccm* mit Wasser verdünnt, oder 60 *ccm* 5%ige Kaliumbromidlösung. Im ersten Fall titriert man den Inhalt beider Kölbchen zusammen mit 0,05 n-Thiosulfatlösung, im zweiten Fall kann man jeden Kölbcheninhalt gesondert titrieren.

Bei den Beleganalysen traten bei Anwendung von je 25 *g* Zinn verschiedener Sorten nur Differenzen in der vierten Dezimale auf. Sie zeigen aber auch, daß man außer Jodlösung auch andere Flüssigkeiten mit

gleich gutem Erfolg als Absorptionsmittel gebrauchen kann, wie Bromwasser, rauchende Salpetersäure und Salpetersäure mit Wasserstoffsuperoxyd. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Drexler.

Literatur. V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin und P. Baud, Traité de Chimie organique. Band V. 1047 Seiten. Verlag von Masson & Cie, Paris 1937. Preis geb. fr. 310.—.

Dem vierten Band des Grignardschen Handbuchs der organischen Chemie, den wir an dieser Stelle[1]) im Jahre 1937 besprochen haben, ist nunmehr der fünfte Band noch in demselben Jahre gefolgt. Er behandelt die metallorganischen Verbindungen, also ein Gebiet, dessen Entwicklung Grignards Arbeiten ja besonders gefördert haben. Dieser große Abschnitt, der allein über 600 Seiten umfaßt, hat Ch. Courtot zum Verfasser und ist betitelt „Die Metalle in der organischen Chemie". Der anschließende Abschnitt „Die Alkohole aller Reihen" stammt von Ch. Prévost und hat einen Umfang von etwas mehr als 150 Seiten. Sodann behandelt Cl. Fromageot „die Bildung der Alkohole auf biochemischem Wege", J. Lichtenberger „die Industrie des synthetischen Methylalkohols", der verdienstvolle Generalsekretär bei der Herausgabe des Werkes P. Baud „die Industrie des Äthylalkohols" und schließlich J.-B. Senderens die beiden kürzeren Abschnitte „Ätheroxyde" und „Äthersalze von Mineralsäuren". Gemeint sind damit „Äther" und „Ester". Dem Erscheinen der weiteren Bände wird man in der chemischen Welt mit Interesse entgegensehen. R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Pyren und Pyrenderivate. Absorptions- und Fluorescenzspektren einiger Derivate des Pyrens und des 1, 2-Benzopyrens untersuchten C. Sannié und V. Poremski[2]). Außer um die Spektren von Pyren und Benzopyren selbst handelt es sich in der Arbeit um die Spektren der Zwischenprodukte, welche bei der Darstellung des Benzopyrens aus Pyren auftreten; es sind dies β-1-Pyrenoylpropionsäure, 1-Pyrenylbuttersäure, das Lacton der γ-Hydroxy-γ-1-pyrenylbuttersäure und 4-Keto-1, 2, 3, 4-tetrahydrobenzopyren. Die Verfasser fanden eine gewisse Periodizität in der Struktur der Absorptionsspektren im Ultraviolett sowie der Fluorescenzspektren, Gleichmäßigkeit des Abstandes bestimmter Banden und außerdem eine Beziehung zwischen den beiden Arten der Spektren.

Die Banden der Absorptions- sowie der Fluorescenzspektren können in homogene Familien eingeteilt werden. Bei den Absorptionsspektren

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 44 (1937). — [2]) Bull. soc. chim. de France [5] **3**, 1139 (1936).

beginnt jede Familie mit einer Hauptbande, der nach den kürzeren Wellenlängen hin Banden von geringerer Intensität folgen. Bei den Fluorescenzspektren liegt umgekehrt die stärkste Bande auf der Seite der kürzeren Wellenlängen, die folgenden schwächeren Banden liegen bei größeren Wellenlängen. Allgemein ergab ein Vergleich von Absorptions- und Fluorescenzspektren der untersuchten Substanzen, daß sie sich nahezu wie Bild zu Spiegelbild verhalten.

Sowohl bei Absorptions- als auch bei Fluorescenzspektren wurde als eine für Pyren, Benzopyren und deren Derivate charakteristische Regelmäßigkeit festgestellt, daß die Abstände der Banden innerhalb der einzelnen Familie — von Maximum zu Maximum gemessen — konstant sind und bei den Absorptionsspektren im Mittel $14{,}9 \times 10^3\, cm^{-1}$, bei den Fluorescenzspektren $13{,}3 \times 10^3\, cm^{-1}$ oder einen einfachen Bruch dieser Größe betragen.

Dagegen wechseln die Abstände der einzelnen Bandenfamilien bei Einführung verschiedener Substituenten in den Pyrenkern, so daß gefolgert werden kann, daß diese Abstände mehr durch die Substituenten, die Bandenabstände innerhalb der einzelnen Familien dagegen durch das Kernsystem bedingt sind; denn weder die Form der Kurven noch die Lage der Maxima innerhalb der einzelnen Familien wird durch Einführung von Substituenten wesentlich beeinflußt.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren anderer Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen zeigte, daß bei diesen Verbindungen wohl auch Bandenfamilien auftreten, daß sich aber keinerlei einfache Beziehungen zwischen den Abständen der einzelnen Banden aufstellen lassen. Eine Ausnahme bildet Anthracen, 1,2-Benzanthracen und 1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen, bei denen ziemlich regelmäßige Abstände zwischen den Banden auftreten, die im Mittel $14 \times 10^3\, cm^{-1}$ betragen. Dagegen zeigen Phenanthren, Chrysen, Naphthalin und ähnliche Verbindungen keine derartigen Regelmäßigkeiten, so daß man annehmen kann, daß die oben beschriebenen Regelmäßigkeiten charakteristisch sind für Pyren und seine Derivate, also Verbindungen, bei denen die kondensierten Benzolkerne durch mehr als zwei Kohlenstoffatome verbunden sind.

Über den fluorescenzspektrographischen Nachweis des 1, 2-Benzpyrens berichten G. Miescher, F. Almasy und K. Kläui[1]) und erwähnen vor allem, daß sich auf diese Art bis zu 10^{-8} Mol $= 2{,}5\gamma/l$ an reinem 1,2-Benzpyren in Hexan nachweisen lassen, und daß die Empfindlichkeit des Benzpyrennachweises in Teer dadurch gesteigert werden kann, daß die störenden Basen mit Schwefelsäure ausgeschüttelt werden. Ferner beobachteten die Verfasser, daß durch Gemische von Benzpyren, Pyren, Reten, Chrysen, Fluoranthen, Phenanthren, Anthracen und β-Methylanthracen das Benzpyrenspektrum erzeugt wird.

Elisabeth Drexler.

Über die Fluorescenz der Naphthole gibt M. Déribéré[2]) an, daß β-Naphthol, im Gegensatz zu α-Naphthol, in schwefelsaurer Lösung bei

[1]) Biochem. Ztschrft. **287**, 189 (1936). — [2]) Rev. gén. Teint. Impress., Blanchiment, Apprêt **14**, 557 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 392 (1937).

schwacher Erwärmung blauviolette Fluorescenz zeigt, so daß in dieser Erscheinung ein Unterscheidungsmerkmal der beiden Naphthole vorliegt. Nach Angabe des Verfassers zeigen die technischen Naphthole, Naphthazole, Naphthylole, Anthonaphthole u. a. und meist auch ihre sulfonierten Derivate in alkalischer, nicht aber in saurer oder neutraler Lösung schön gelbgrüne, dagegen die Nitroderivate keine Fluorescenz. Dieser Ausfall der Fluorescenz war vorauszusehen gemäß der allgemein gültigen Erscheinung[1]), daß Chromophore, zu denen bekanntlich auch die Nitrogruppe zu rechnen ist, das Fluorescenzvermögen einer Substanz vernichten, wenn die auslöschenden Einflüsse des Chromophors die fluorescenzsteigernden Einflüsse der Auxochrome, zu denen z. B. die Hydroxylgruppe gehört, übertreffen. Elisabeth Drexler.

Die Bestimmung des Hexamethylentetramins, die R. Gros[2]) beschreibt, beruht auf der Hydrolyse des Hexamethylentetramins in Formaldehyd und Ammoniak: $(CH_2)_6N_4 \rightarrow 6\ HCHO + 4\ NH_3$. Die Hydrolyse erfolgt durch Erhitzen von 5 *ccm* einer 0,2%igen Hexamethylentetraminlösung mit 1 *ccm* n-Schwefelsäure und 10 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad auf 80° unter 15—18 *mm* Druck. Die beiden dabei auftretenden Reaktionsprodukte werden nun einzeln bestimmt; aus den Ergebnissen wird die Menge des Hexamethylentetramins berechnet. Die Hydrolyse sowie die Bestimmung der beiden Hydrolysenprodukte werden in einer früher[3]) beschriebenen Apparatur vorgenommen. Die genauen Angaben über die Ausführung der Reaktion müssen der Originalarbeit entnommen werden. Elisabeth Drexler.

Das Cuprocyanwasserstoffreagens, ein Fällungsmittel für Methylenblau, wird von P. Mesnard[4]) behandelt. Der Verfasser stellt fest, daß Cuprocyanwasserstoffreagens in einer wäßrigen Lösung von Methylenblau eine voluminöse blauviolette Fällung erzeugt, welche nach Aufkochen und nachherigem Erkalten des Reaktionsgemisches zunächst in Form von feinen Nadeln erscheint, nach dem Trocknen aber eine kompakte, harte Masse bildet, in der keine Krystalle mehr festgestellt werden können. Der Niederschlag ist beim Kochen in der Mutterlauge nicht löslich, dagegen ein wenig in kochendem Wasser, wobei eine blaugefärbte Lösung entsteht.

Man kann folgende Formulierung für die ausgefällte Substanz annehmen:

$$2\ CNCu,\ 13\ (CNH,\ C_{16}H_{18}N_3SCl),\ 5\ CNH.$$

Elisabeth Drexler.

Analyse von Farbstoffen. Innerhalb einer Veröffentlichung „Studium der Analysenmethoden für Farbstoffe" beschreibt W. W. Koslow[5]) zuerst die Analyse von Chinoidfarbstoffen nach der Titan-

[1]) Vgl. H. Kauffmann, Chemie in Einzeldarstellungen X, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chem. Konstitution (1920). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **22**, 241 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, 3727 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 282 (1937). — [4]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **74**, 161 (1936). — [5]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1478 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107, I**, 4806 (1936).

methode. Danach können saure und basische Chinoidfarbstoffe in siedender, 0,5—1%iger verdünnter alkoholischer Lösung in Gegenwart von Puffersubstanzen, z. B. 10—20% Seignettesalz oder Natriumacetat, im Kohlensäurestrom mit Titantrichlorid oder Titansulfat titriert werden.

Bei Versuchen, das Titansalz durch Chromochlorid zu ersetzen, zeigte sich, daß durch dieses nur wenige Farbstoffe — es sind dies vor allem die Farbstoffe der Oxazin- und Thioazingruppe — glatt reduziert werden, und daß das Ende der Reduktion nur undeutlich erkannt werden kann.

Die bei der Titanmethode gefundenen Werte sind etwas zu hoch, im Maximum 2,5%.

Zu der Hydrosulfitmethode zur Analyse von Azofarbstoffen äußern sich W. I. Minajew und W. N. Kisselnikow[1]) dahingehend, daß sie für die von E. Grandmougin[2]) beschriebene volumetrische Gehaltsbestimmung der Azofarbstoffe empfehlen, der Hydrosulfitlösung Natronlauge zuzusetzen, um eine höhere Beständigkeit der Lösung zu erzielen, und außerdem nach einem Vorversuch die Titration möglichst rasch vorzunehmen. Die Verfasser erhalten nach diesem Verfahren etwas höhere Ergebnisse als nach der Titantrichloridmethode.

Eine Auswahl von Diazoniumlösungen für die Kupplung und exakte Bestimmungsmethoden von Farbstoffzwischenprodukten geben Sh. Ueno und H. Sekiguchi[3]) bekannt als erste Arbeit in einer Folge von Veröffentlichungen „Über Methoden zur Bestimmung von Farbstoffzwischenprodukten durch Kupplung". So wird zur Kupplung bzw. Titration von m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, β-Naphthol und Naphtholsulfosäuren eine 0,1 n-Diazoniumlösung aus p-Chloranilin, zur Kupplung von Aminonaphtholsulfosäuren dagegen eine 0,1 n-Diazoniumlösung aus p-Toluidin vorgeschlagen, und zwar soll die Titration in Gegenwart von Kaliumbromid und in solchen Mengenverhältnissen vorgenommen werden, daß 25—26 *ccm* Diazoniumlösung verbraucht werden, wobei 25 *ccm* rasch und auf einmal zugegeben werden sollen. Der Endpunkt der Kupplung wird im allgemeinen durch Tüpfelprobe mit H-Säure in Sodalösung, nur bei m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin durch Probe auf Reaktion zwischen den betreffenden Aminen und der Diazoniumlösung aus p-Chloranilin selbst festgestellt.

Über eine neue Methode zum Nachweis von Naphtholgelb S und den vermutlichen Vorgang beim Ausbleichen des Farbstoffs berichten H. H. Hodgson und E. W. Smith[4]). Die Verfasser erwähnen, daß von P. Lauterbach[5]) und H. Finger[6]) als

[1]) Trans. Inst. chem. Téchn. Ivanovo (russ.) **1**, 59 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, 4991 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2494, 3561, 3929 (1906); E. Grandmougin und E. Havas, Chem. Ztg. **36**, 1167 (1912); vgl. diese Ztschrft **55**, 492 (1916). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan [Suppl.] **38**, 142 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2833 (1936). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 108 T (1937). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 2028 (1881). — [6]) H. Finger, E. Bretsch und W. Zeh, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 441 (1909).

Reduktionsprodukt des Naphtholgelb S bei Reduktion mit Zinnchlorid in salzsaurer Lösung 2-Nitro-4-amino-α-naphthol-7-sulfonsäure genannt und als goldgelbe, in heißem Wasser wenig lösliche Schuppen beschrieben werde, während sie selbst bei der Reduktion mit Zinnchlorid, welche genau beschrieben wird, diese Substanz als tief rotbraun schillernde, mikroskopisch kleine Prismen fanden. Bei der Reduktion entstand zunächst das salzsaure Salz der oben genannten Base, und zwar in Form von blaßgelben Platten, aus welchen sich durch Behandlung mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumacetat die freie Base bildet. Das Sulfat krystallisiert aus verdünnter Schwefelsäure in derben, schillernden, hexagonalen Prismen, das Nitrat aus verdünnter Salpetersäure in blaßbraunen Rhomben. Es zeigte sich, daß sich die Farbe der wäßrigen Lösungen dieser Salze beim Erhitzen infolge von Hydrolyse vertieft, beim Abkühlen aber wieder aufhellt.

Wolle und Seide lassen sich in sauren Bädern der 2-Nitro-4-amino-α-naphthol-7-sulfonsäure in tief rotbraunen Tönen färben. Die Färbungen sind nach dem Seifen gegen Säuren, einschließlich Salpetersäure, und gegen Alkalien unempfindlich; außerdem besitzen sie ausreichende Beständigkeit beim Waschen und gegenüber dem Einfluß des Lichtes.

Diese gute Haftfestigkeit des Farbstoffes auf der Faser bietet die Möglichkeit eines empfindlichen und einfachen Nachweises von Naphtholgelb S, welcher folgendermaßen ausgeführt wird: Die gefärbten Proben werden in eine kalte, verdünnt-salzsaure Lösung von Zinnchlorid getaucht, wodurch das Naphtholgelb S zu dem blaßgelben salzsauren Salz der 2-Nitro-4-amino-α-naphthol-sulfonsäure reduziert wird; dieses wird durch das Waschen in die rotbraune Base übergeführt. Bei Einwirkung von Säure schlägt das Rotbraun der Base wieder in das Hellgelb des Salzes und dieses umgekehrt bei Einwirkung von Alkali wieder in Rotbraun um. Die Verfasser halten es für sehr wahrscheinlich, daß die eben beschriebene Reaktion auch bei dem bekannten Bleichen bzw. Bräunen von Naphtholgelb S am Sonnenlicht stattfindet. Setzt man nämlich eine mit Naphtholgelb S gefärbte Probe so lange der Einwirkung der Sonne aus, bis merkliche Braunfärbung eingetreten ist, so findet bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein Farbumschlag nach Hellgelb und bei darauffolgender Einwirkung von Alkali wieder ein Farbumschlag nach Braun statt wie bei der oben beschriebenen Reaktion, so daß anzunehmen ist, daß bei der Bräunung im Sonnenlicht eine Photoreduktion von Naphtholgelb S zu 2-Nitro-4-amino-α-naphtholsulfonsäure stattgefunden hat. Durch Kochen in heißem Wasser verschwindet bei den durch Sonnenlicht gebräunten wie bei den direkt mit dem Reduktionsprodukt gefärbten Proben die Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkali.

Aus dieser Aufklärung der Reaktion von Naphtholgelb S im Sonnenlicht geht hervor, daß dieser letztere Nachweis hinfällig ist in Anwesenheit von Substanzen, die eine Reduktion verhindern.

Eine Modifikation der Methode zur Bestimmung von Zusätzen der Mineralsalze in Farbstoffen und in anderen

organischen hochmolekularen Stoffen[1]) veröffentlicht A. Bohanes[2]). Der Verfasser führt die Reaktion in der Form aus, daß er eine Pergamenthülse von der Größe $10 \times 3 cm$, in die $2 g$ der zu untersuchenden Substanz eingewogen werden, in einen weithalsigen Glaskolben bringt, 100 *ccm* Wasser zugibt und nun den Kolben 5 Stdn. in siedendem Wasserbad hält. Danach wird die Bestimmung der Salze in einem bestimmten Teil der Flüssigkeit vorgenommen. Es zeigte sich, daß sich auf diese Art sehr gut die Mineralsalzmengen in Farbstoffen wie Rosanthrenbordeaux B u. a., in Gardinol, Igepon und ähnlichen Substanzen feststellen lassen. Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Honig und Sirup. Zur quantitativen Bestimmung der Honigdiastase nehmen G. Gorbach und K. Barle[3]) Stellung. Die Verfasser fanden, daß sich die Honigdiastase ohne Abtrennung durch die Bestimmung der aus der zugesetzten Stärke gebildeten Maltose exakt und einfach mit Hilfe der jodometrischen Methode von R. Willstätter und G. Schudel[4]) erfassen läßt. Was die optimalen Reaktionsbedingungen angeht, so war ein weitgehender Parallelismus zwischen Dextrin- und Maltosebildung festzustellen, der nur in der p_H-Abhängigkeit der Natriumchlorid-Aktivierung und hinsichtlich der Thermolabilität durchbrochen wurde. Die Diastasezahl stellt nach den Verfassern die Anzahl Milligramme Maltose dar, die innerhalb 1 Stde. unter den optimalen Bedingungen (p_H-Wert 5,2, Temperatur 40^0) und ausreichender Natriumchlorid-Aktivierung (3 *ccm* 0,1 n-Natriumchloridlösung je Ansatz von 20 *ccm*) durch $1 g$ Honig aus $0{,}2 g$ wasserfreier Stärke gebildet wird. *Arbeitsvorschrift:* Folgende Lösungen werden benötigt: 10%ige Honiglösung, 2%ige Stärkelösung, Puffergemisch für den p_H-Wert 5,2 (bestehend aus 9,28 Teilen 0,1 m-Citronensäurelösung und 10,28 Teilen 0,2 m-Dikaliumphosphatlösung), 0,1 n-Natriumchloridlösung, n-Salzsäure, 0,1 n-Natronlauge und 0,1 n-Jodlösung. Da das Puffergemisch allein zur Pufferung nicht ausreicht, wird die Honiglösung auch auf den p_H-Wert von 5,2 eingestellt: $10 g$ Honig werden bei Zimmertemperatur in destilliertem Wasser gelöst und unter Tüpfeln mit Indikatorfolien solange mit 0,1 n-Natronlauge versetzt, bis ein p_H-Wert von 5,2 erreicht ist. Dann füllt man in einem Meßkolben auf 100 *ccm* auf. In eine Standflasche von 50 *ccm* Inhalt und mit eingeschliffenem Stopfen gibt man dann 5 *ccm* der Honiglösung, 2 *ccm* Puffergemisch und 3 *ccm* Natriumchloridlösung. Man erwärmt die Mischung und getrennt davon

---

[1]) A. Bohanes, Chemické Listy **21**, 56 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 1400 (1927). — [2]) Chem. Obzor **11**, 52 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2802 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 530 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 53 (1921).

die Stärkelösung auf 40° und pipettiert dann 10 *ccm* der 40° warmen Stärkelösung in die Standflasche, wobei der Zeitpunkt der Zugabe vermerkt wird. Man schüttelt rasch um und bringt in einen Thermostaten. Nach 1 Stde. gibt man die Lösung in ein Becherglas, das zur Unterbrechung der Diastasewirkung 2 *ccm* n-Salzsäure enthält; dann wird neutralisiert und hierauf mit 37,5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge sowie mit 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung (Mikrobürette!) versetzt. Nach 15—20 min läßt man aus einer Mikrobürette die Hauptmenge der zur Rücktitration erforderlichen 0,1 n-Thiosulfatlösung zufließen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert nach Zusatz von Stärkelösung zu Ende. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt, indem man eine gleich zusammengesetzte Lösung sofort nach dem Stärkezusatz titriert. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Thiosulfatlösung im eigentlichen Versuch und im Blindversuch wird auf Maltose umgerechnet.

Die Bestimmung der Saccharose und Melezitose in Honig macht eine Arbeit von Th. v. Fellenberg[1]) zum Gegenstand der Untersuchung. Bei der empfohlenen Methodik werden folgende Reagenzien benötigt: Cuprisulfatlösung (100 *g* krystall. Salz zum Liter), 5 n-Natronlauge, 2 n-Schwefelsäure, n-Salzsäure, 10%ige Essigsäure, Bleiessig, Fehlingsche Lösung I und II, Kochsalz-Salzsäurelösung (800 *ccm* gesättigte Natriumchloridlösung — 70 *ccm* konz. Salzsäure zum Liter), Bicarbonat-Seignettesalzlösung (80 *g* Natriumbicarbonat + 50 *g* Seignettesalz zum Liter) und schließlich Saccharose (Invertasepräparat der Firma C. Brandenberger, Sohn, Limmatplatz, Zürich). *Arbeitsvorschrift:* 2 *g* Honig werden in einem 50 *ccm*-Kölbchen in 10 *ccm* siedendem Wasser gelöst und zur Zerstörung der Enzyme aufgekocht. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung in einen 200 *ccm*-Meßkolben, füllt zur Marke auf und filtriert unter Verwendung von Kieselgur. In einem aliquoten Teil bestimmt man den direkt reduzierenden Zucker (p-%). Weiterhin werden 50 *ccm* Honiglösung zur Zerstörung des direkt reduzierenden Zuckers in einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 1 *ccm* Glycerin mit p × 0,35 *ccm* der Cuprisulfatlösung und mit p × 0,1 *ccm* 5 n-Natronlauge nach Zugabe von Bimsstein 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man p × 0,09 *ccm* 2 n-Schwefelsäure zur Neutralisation der Lauge zu. Resultiert eine saure Reaktion, so gibt man noch einige Tropfen Lauge zu. Hierauf setzt man p × 0,02 *ccm* Bleiessig unter Umschütteln zu und füllt in einem 100 *ccm*-Meßkolben auf. Das Filtrat versetzt man mit Methylorange und neutralisiert dann mit 2 n-Schwefelsäure auf Orange. Die verbrauchte Schwefelsäure wird nun notiert. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert. Im Filtrat führt man die direkte Reduktion, die Reduktion nach Saccharoseinversion und nach Salzsäureinversion aus. Außerdem wird im Blindversuch die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung festgestellt. Auch ein Blindversuch mit Wasser, 3 Tropfen Saccharoselösung und Fehlingscher Lösung ist durchzuführen. Zur direkten Reduktion werden 10 *ccm* Filtrat mit 10 *ccm* Wasser verdünnt, mit 5 *ccm* Fehlingscher Lösung versetzt und 5 Min. im siedenden Wasser-

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 139 (1937).

bad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird 5 Min. zentrifugiert und das zurückbleibende Cuprooxyd in 1 *ccm* Natriumchlorid-Salzsäure-Lösung gelöst, sofort mit 2 *ccm* Bicarbonat-Seignettesalzlösung versetzt und mit Jod titriert. Zur Reduktion nach Saccharoseinversion werden 10 *ccm* Filtrat mit 3 Tropfen Saccharoselösung versetzt und 30 Min. auf 40° gehalten. Dann verdünnt man auf 20 *ccm*, setzt 5 *ccm* Fehlingsche Lösung zu und verfährt weiter wie bei der direkten Titration. Zur Reduktion nach Salzsäureinversion werden 10 *ccm* Filtrat mit 2 *ccm* n-Salzsäure und 7,6 *ccm* Wasser 30 Min. in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5,4 *ccm* einer Fehlingschen Lösung, die auf 5 *ccm* Fehlingsche Lösung 0,4 *ccm* 5 n-Natronlauge enthält. Die weitere Behandlung geschieht wie oben beschrieben. Bedeutet a den Zucker bei der direkten Reduktion nach Abzug des Blindwertes, b den Zucker nach der Salzsäureinversion nach Abzug des Blindwertes und c den Zucker nach der Saccharoseinversion nach Abzug des mit Saccharose angestellten Blindversuchs, so ist:

$$\text{Saccharose} = b - a$$
$$\text{Melezitose} = 1{,}43\,(c - b).$$

Tabelle I.

Berechnung der *mg* Saccharose aus dem Verbrauch an 0,02 n-Jodlösung.

0,02 n-Jodlösung *ccm*	Saccharose *mg*	0,02 n-Jodlösung *ccm*	Saccharose *mg*
0,1	0,12	3,6	2,49
0,2	0,23	3,8	2,63
0,3	0,32	4,0	2,76
0,4	0,40	4,2	2,89
0,5	0,48	4,4	3,03
0,6	0,55	21,0	14,50
0,7	0,62	21,5	14,83
0,8	0,69	22,0	15,20
0,9	0,76	22,5	15,55
1,0	0,82	23,0	15,92
1,2	0,95	23,5	16,29
1,4	1,07	24,0	16,67
1,6	1,18	24,5	17,07
1,8	1,30	25,0	17,50
2,0	1,41	25,5	17,89
2,2	1,55	26,0	18,31
2,4	1,68	26,5	18,76
2,6	1,82	27,0	19,25
2,8	1,95	27,5	19,74
3,0	2,08	28,0	20,25
3,2	2,22	—	—
3,4	2,36	—	—

Da die verwendeten 10 *ccm*-Filtrate nicht ganz 0,05 *g* Honig entsprechen, so müssen die Werte mit dem Korrektionsfaktor $\frac{F+s}{F}$ multipliziert werden, in dem F der Anzahl *ccm* des 1. Filtrates und s den *ccm* zugesetzter Schwefelsäure entspricht. Durch Verdoppelung der dann erhaltenen Werte ergeben sich die beiden Zuckerarten in Prozenten. Zur Berechnung der *mg* Saccharose aus dem Verbrauch an 0,02 n-Jodlösung dient Tabelle I, S. 58.

Über Ahornsirup berichten J. Großfeld und R. Payfer[1]). Die Verfasser geben nach ihren Untersuchungen folgende Zusammensetzung und sonstige Daten einer Probe Ahornsirup an:

Spezifisches Gewicht (1:5) bei $20^0/4^0$	1,0475
Entsprechend Extraktgehalt	64,15%
Freie Säure (Äpfelsäure)	0,34%
Polarisation der Lösung 1:10 im 200 *mm*-Rohr	+ 7,19°
Polarisation nach Inversion	— 2,68°
Spezifische Drehung des invertierten Extraktes	—20,9°
Gesamtzucker (als Invertzucker)	65,3%
entsprechend Saccharose	62,0%
Saccharose, berechnet aus der Polarisation,	56,0%
Aldosen (Glucose nach Inversion), jodometrisch,	36,0%
Fructose nach Inversion	29,3%
Aldosen-(Glucose-)Überschuß	6,7%
Dextrin	nicht nachweisbar
Asche	0,706%
Alkalität der Asche	10,9 *ccm* n-Lauge für 100 *g*
Ameisensäure (wahrscheinlich beim Eindampfen entstanden)	30,4 *mg*-%

Hiernach enthält die Trockensubstanz des Ahornsirups in der Hauptsache Zuckerarten, unter denen die Saccharose vorherrscht. Daneben finden sich noch Aldosen, wahrscheinlich Glucose, vor. Invertzucker war nicht vorhanden. R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Mit der Identifizierung und der Bestimmung des Milchfettes hat sich Elisée Tchetcheroff[2]) befaßt. Unter anderem wurde festgestellt, daß Kolostralmilch bei sofortiger Prüfung und bei Prüfung nach 6 Wochen eine geringe Abnahme an niederen Fettsäuren zeigt. Bei Kolostralmilch stieg der Wert der Reichert-Meißlzahl des Fettes von 19,02 in den beiden ersten Tagen auf 39,16 in den beiden letzten Tagen. Die entsprechenden Werte für die Xylolzahl betrugen 10,78 bzw. 29,21. Weiterhin werden Kennzahlen der Butter verschiedener Länder mitgeteilt.

Eine Schnellbestimmung der Milchkeimzahl mittels Objektträgerkulturen empfiehlt W. Lorenz[3]). Dies Verfahren hat den

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 31 (1937). — [2]) Matières grasses-Pétrole-Dérivés **29**, 61, 87 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 488 (1937). — [3]) Milchwirtschaftl. Forsch. **18**, 265 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 311 (1937).

Vorteil, daß Milch bis zu etwa 500000 Keimen in 1 *ccm* direkt ohne Verdünnung untersucht werden kann. Das ursprüngliche Verfahren von Frost-Klarenburg wurde etwas abgeändert, um die Gefahr einer Infektion mit Luftkeimen beim Gießen auf ein Mindestmaß zu beschränken.

In einer Arbeit über die chemischen Methoden zum Nachweis der Milcherhitzung wendet sich J. Müller[1]) gegen die Ausführungen von P. Weinstein[2]) bezüglich des Amylasenachweises. Im Gegensatz zu Weinstein hält der Verfasser 37° für die optimale Reaktionstemperatur. Auch die ablehnende Haltung P. Weinsteins gegenüber dem Bleiserum wird vom Verfasser zurückgewiesen.

Nach L. C. Janse[3]) wird bei der Storchreaktion der Einfluß kleiner Mengen Kupfer auf den Reaktionsverlauf bei gekochter oder auf über 85° erhitzter Milch vermieden, wenn neben p-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd noch 1 *ccm* einer 0,25%igen Kaliumcyanidlösung zugesetzt wird.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Gesamtstickstoffverbindungen in der Milch, besonders zur Verwendung für Milchkontrolleure, empfiehlt A. M. Leroy[4]). Zur Ausführung der Bestimmung bereitet man zwei Lösungen A und B, von denen die erste 0,625 *g*, die zweite 0,745 *g* Natriumhydroxyd im Liter enthält entsprechend einem Stickstoffsubstanzgehalt von 29—35 *g*. In zwei Reagensröhren von 1,5 *cm* Durchmesser gibt man je 10 *ccm* Milch. Nach Zusatz von 3 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung neutralisiert man mit Dornic-Lauge. Hierauf versetzt man mit 1 *ccm* neutraler Formalinlösung. Zu dem ersten Rohr gibt man außerdem 10 *ccm* der Lösung A, zu dem zweiten 10 *ccm* der Lösung B und vergleicht danach mit einer Farbskala, die durch das Comité central du Controle Laitier, Secretariat technique, Paris V, rue Claude-Bernard 16 zu beziehen ist. Aus beiden Ablesungen zieht man das Mittel.

F. H. Mc Dowall[5]) beschreibt eine Bürette zur Formoltitration und eine Bürette zur direkten Caseinbestimmung in Milch nach der Methode von W. O. Walker[6]). Die Formoltitration benötigt neutralisiertes Formalin, das jedoch schlecht haltbar ist. Der Verfasser verwendet deshalb nicht neutralisiertes Formalin und erhöht im Ansatz den Alkalizusatz um die zur Neutralisation des Formalins nötige Menge. Für Reihenuntersuchungen wird eine Bürette verwendet, die auf die Formalinacidität einstellbar ist. Die für die Caseinbestimmung empfohlene Bürette berücksichtigt durch ihre Skaleneinteilung alle Umrechnungsfaktoren, so daß man die Caseinwerte direkt ablesen kann.

Eine colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Milch und Milchprodukten empfiehlt F. Hillig[7]). Danach werden

[1]) Deutsche Lebensm. Rdsch. Nr. 11, 129 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 54 (1938). — [3]) Chem. Weekbl. **33**, 638 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5072 (1937). — [4]) Lait **17**, 230 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4172 (1937). — [5]) New Zealand Journ. Sci. Technol. **18**, 720 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 489 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 105 u. 379 (1920). — [7]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 130 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3891 (1937).

die Proteinstoffe zunächst mit Phosphorwolframsäure abgeschieden; dann wird die Milchsäure mit Äther ausgezogen und die gleichfalls ausgezogene Citronensäure durch Bariumhydroxyd entfernt. Nach Behandlung mit Tierkohle wird die mit Eisenchlorid sich ergebende Färbung gemessen.

H. C. Troy und P. F. Sharp[1]) verwenden Mercurichlorid zur Haltbarmachung der zur Milchsäurebestimmung aufzubewahrenden Milchproben. Durch Zusatz von 0,5 *g* Mercurichlorid, 5 Min. langes Erhitzen auf 80° und anschließendes Abkühlen auf unter 20° lassen sich Milchproben bis zu einem Monat zur Milchsäurebestimmung aufbewahren. Zweckmäßig wird die Untersuchung vorzugsweise im Dunkeln durchgeführt.

Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsprobe der Kuhmilch unter Berücksichtigung der Reduktionsmechanik hat H. O. Jensen[2]) geliefert. Von Kleinlebewesen reduzierten am stärksten Milchsäurestreptokokken, Bac. coli, Mikrokokken und Sporenbildner. Alkalibildner reduzieren sehr langsam. Mit dem Alter tritt infolge der Einwirkung von Stoffwechselprodukten (z. B. Milchsäure) Hemmung ein. Bindet man die Milchsäure durch kohlensauren Kalk ab, so bleibt die Reduktionskraft erhalten. Es wurde ferner gefunden, daß Bac. coli und Mikrokokken keinen Einfluß auf die Reduktionsprobe ausüben. Diese wird in der Hauptsache durch Milchsäurestreptokokken hervorgerufen. Citrate, bernsteinsaure Salze und Cystein sind nach dem Verfasser nicht die Ursache der Reduktionsprobe; nach Abtötung der Bakterien durch Antiseptika und nach Entfernung des Sauerstoffs liefert Rohmilch keine Reduktion, was ein Beweis für die Reduktion durch Bakterien ist.

Untersuchungen über das Vorkommen von anaeroben Sporenbildnern in Milch unter Berücksichtigung der sonstigen hygienischen Beschaffenheit hat W. Dührsen[3]) angestellt. Von 47 Handelsproben enthielten 43 obligat anaerobe Organismen. In Marktmilch wurden in 1 *ccm* annähernd 100, in Vorzugs- und Markenmilch 10 Keime festgestellt. Die Verwendung mehrerer Anreicherungsnährböden nebeneinander hat sich gegenüber der ausschließlichen Benutzung von Leberbouillon gut bewährt. — Die Gesamtkeimzahl bei Vorzugsmilch betrug 38330, der Colititer mit Bromthymolblauplatte 12, die entsprechenden Zahlen bei Markenmilch betrugen 212500 bzw. 3250, bei pasteurisierter Marktmilch 75500 bzw. 1219, bei roher Marktmilch 3560000 bzw. 18370.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Lactoflavin in Milch beschreiben C. H. Whitnah, Bernice L. Kunerth und M. M. Kramer[4]). Arbeitsvorschrift: Zu 10 *ccm* Milch gibt man 15 *ccm* 10%ige Trichloressigsäure, läßt die Mischung 30—60 Min. stehen und zentrifugiert

[1]) Journ. Dairy Science **20**, 77 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4172 (1937). — [2]) Zentrbl. f. Bakteriol. Abt. II, **96**, 110 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5073 (1937). — [3]) Zentrbl. f. Bakteriol. Abt. II, **96**, 35 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4172 (1937). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1153 (1937).

sie dann 5 Min. lang bei 2000 Umdrehungen/Min. Von dem Serum werden 10 *ccm* gegen Methylorange neutralisiert und nach weiterem Verdünnen gegen Flavin-Standardlösungen, die 0,12—0,06γ Flavin im Liter enthalten, unter der „Eveready Fluoray Lamp" colorimetriert. Beleganalysen zeigen, daß zugesetztes Flavin in Milch bis auf etwa 10% wiedergefunden wurde.

Mit einer Halbmikromethode zur systematischen Bestimmung der verschiedenen Phosphor- und Lipoidfraktionen in der Milch hat sich D. Torrisi[1]) befaßt. Zu diesem Verfahren sind nur 11 *ccm* Milch notwendig. Zunächst wird nach Neumann-Flatter der Gesamtphosphor in 0,2—0,5 *ccm* bestimmt. Dann werden 10 *ccm* Milch mit 10 *ccm* einer Mischung aus 100 *ccm* 60°igem Alkohol und 2 *ccm* 30%iger Natronlauge kräftig durchgeschüttelt. Hierauf wird viermal mit je 30 *ccm* kaltem Äther ausgeschüttelt. Den Ätherextrakt wäscht man mit Wasser und gibt die Waschflüssigkeit zur wäßrigen Phase. Zu dieser wäßrigen Phase gibt man 10—20 *ccm* n-Salzsäure und filtriert nach 6 Stdn. In dem klaren Filtrat ist der säurelösliche Gesamtphosphor enthalten. Nach Oxydation der organischen Stoffe bestimmt man in 2 *ccm* den Gesamtphosphor nach A. Neumann. Zur Bestimmung des anorganischen Phosphors gibt man in ein 10 *ccm*-Zentrifugenglas 2 *ccm* Filtrat, 1 *ccm* n-Salzsäure, 1 *ccm* 20%ige Salmiaklösung, 1 *ccm* Magnesiamixtur und fällt die Phosphorsäure nach Zusatz von konz. Ammoniak. Nach 1 Stde. schleudert man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit 3%igem Ammoniak. Nunmehr löst man den Niederschlag in 0,5—1 *ccm* Schwefelsäure und bestimmt den Phosphor nach Neumann. Säurelöslicher organischer Phosphor = säurelöslicher Gesamtphosphor — anorganischem Phosphor. Der nach Salzsäurezusatz erhaltene Niederschlag enthält das Casein. Der Ätherauszug enthält die Gesamtlipoide (Cholesterin, Lecithin und Cephalin). Der Äther wird bei 60—70° abdestilliert und der Rückstand nach 2stündigem Trocknen zur Wägung gebracht (Gesamtlipoide). Jetzt löst man wieder in 2 *ccm* Äther füllt die Lösung in ein graduiertes Zentrifugenrohr, spült zweimal mit je 1 *ccm* Äther nach, konzentriert bei 50° auf etwa 1 *ccm*, gibt 4 *ccm* Aceton zu und läßt 1 Stde. lang stehen. Hierauf wird zentrifugiert und mit 4 *ccm* Aceton gewaschen. Die Acetonlösung enthält dann Cholesterin und Glyceride. Man dampft sie auf dem Wasserbad ein, nimmt mit 15—30 *ccm* Chloroform auf und gibt zu 5 *ccm* der Lösung 2 *ccm* Essigsäureanhydrid sowie 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure. Nach $^1/_4$stündigem Stehen im Dunkeln colorimetriert man die Lösung im Hellige-Colorimeter zur Bestimmung des Cholesterins. Lecithin und Cephalin befinden sich im Acetonniederschlag. Zu ihm gibt man 0,5 *ccm* Äther und 3 *ccm* absoluten Alkohol, läßt 6 Stdn. stehen und zentrifugiert dann. In der Lösung wird nach Oxydation der organischen Substanz der Phosphor bestimmt. Durch Multiplikation des Ergebnisses mit dem Faktor 25 erhält man das Lecithin. Den ungelösten Acetonniederschlag spült man

[1]) Arch. di Scienze biol. **22**, 471 (1936); durch Chem Zentrbl. **108**, I, 5073 (1937).

mit Äther in ein Reagensrohr, vertreibt den Äther und bestimmt im Rückstand den Phosphor nach Neumann. Das Ergebnis, multipliziert mit 24, ergibt das Cephalin. In Kuh- und Ziegenmilch wurden folgende Werte gefunden:

	Kuhmilch	Ziegenmilch
Gesamtlipoide	3,5—3,7%	3,5—4,0%
Cholesterin	10—12 *mg*-%	12—13 *mg*-%
Lecithin	20—30 *mg*-%	25—30 *mg*-%
Cephalin	12—0 *mg*-%	14—Spuren *mg*-%
Gesamtphosphor	90—92 *mg*-%	88—97 *mg*-%
davon anorganischer Phosphor	61—63 *mg*-%	60—64 *mg*-%
säurelöslicher organischer Phosphor	10—12 *mg*-%	8—12 *mg*-%
säureunlöslicher organischer Phosphor	15—17 *mg*-%	18—20 *mg*-%

Zum Nachweis geringer Mengen Pektin in Speisequark empfehlen C. Griebel und H. Zeglin[1]) folgendes Verfahren: 50 *g* Quark werden in einer Reibschale mit 40 *ccm* destilliertem Wasser gleichmäßig verrieben und nach $^1/_4$ Stde. auf einem Leintuch mit der Hand ausgepreßt. Die erhaltene Flüssigkeit (etwa 50 *ccm*) entspricht einer rund auf das Doppelte verdünnten Molke. Zur Beseitigung der feinen Caseinteilchen wird zentrifugiert. 40 *ccm* dieser zentrifugierten Flüssigkeit werden in einem 150 *ccm*-Becherglas mit 10 *ccm* 20%iger Kupfersulfatlösung aufgekocht. Dann wird schnell durch ein gut filtrierendes Filter filtriert und nochmals mit heißem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann mit heißem Wasser vom Filter in einen geeigneten Meßzylinder gespritzt. Das Flüssigkeitsvolumen soll 20 *ccm* nicht überschreiten. Man füllt dann zunächst auf 20 *ccm* auf. Unter Umschwenken bringt man nun die Flüssigkeit samt Niederschlag in einen 100 *ccm*-Rundkolben, der für die Destillation bestimmt ist. Durch Zusatz von 8,2 *ccm* 38%iger und 11,8 *ccm* 12%iger Salzsäure (das Gemisch wird zum Nachschwenken verwendet) erzielt man eine Lösung mit 12% Salzsäuregehalt, wie sie für die Furfurolbestimmung erforderlich ist. Nach Zusatz von Siedesteinchen destilliert man über einen senkrecht stehenden Kühler derart ab, daß in nicht weniger als 3 Stdn. 30 *ccm* Destillat übergehen. Das Destillat versetzt man in einem Meßkolben von 100 *ccm* mit 10%iger Natronlauge bis zur Neutralisation gegen 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung (etwa 25 *ccm* Lauge). Dann füllt man zur Marke auf. Man colorimetriert dann die Lösung gegen Standard-Furfurollösungen. Noch 0,01% und weniger Pektin kann man auf diesem Wege erfassen. Die Verfasser fanden im übrigen, daß geringe Pektinmengen im Quark durch die Lebenstätigkeit der Milchsäurebildner abgebaut werden. Die Untersuchung wird daher zweckmäßig mit frischer Ware vorgenommen.

Zur Bestimmung der Zahl der lebenden Schimmelkeime in Butter beschreibt J. D. Wildman[2]) eine mikroskopische Methode sowie eine mikroskopische Methode zum Nachweis und zur Bestimmung

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 16 (1937). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 93 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4305 (1937).

der Schimmelzahlen in Rahm. Bei der Ausarbeitung dieser Methoden wurde gefunden, daß der Schimmel im Butterfaß gleichmäßig verteilt ist. Es genügt deshalb das Ergebnis einer mikroskopischen Prüfung für die Beurteilung der Gesamtmenge. In den heißen Sommermonaten und im Herbst wurde ein erhöhter Anteil an Proben mit hohem Gehalt an Schimmelkeimen beobachtet. Beim Buttern verblieb der lebende Schimmel hauptsächlich in der Butter. Rahmproben mit abnorm hohen Schimmelzahlen konnten durch das Methylenblau-Boraxverfahren erkannt werden. Von den Proben mit hohen Methylenblau-Boraxzahlen zeigten 97% anormales Aroma.

Mit der Prüfung der Butter und ihren Verfälschungen im Woodschen Licht hat sich M. Déribéré[1]) befaßt. Der Verfasser beobachtet die Luminescenz der Butter selbst und ihrer Petrolätherlösung bei Auf- und Durchsicht. Noch 10% Margarine sind nach seinen Erfahrungen in der Butter nachweisbar. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch und Fisch. Mit der Differentialzahl als Indikator der Qualität von Fleisch- und Fischprodukten haben sich W. E. Osetzki, J. B. Makaron und W. N. Kefer[2]) beschäftigt. Die Verfasser haben diese Differentialzahl (D), die nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz die Differenz der 0,1 n-Laugenmengen darstellt, welche zur Titration eines alkoholischen und derjenigen eines wäßrigen Fleischauszugs notwendig sind, bei Fischfleisch und Warmblüterfleisch nachgeprüft. Die Zahl D darf bei rohem Fischfleisch höchstens 3, bei gekochtem höchstens 2 betragen. Bei gebratenem Fisch, bei Fleisch von Warmblütern sowohl roh, gekocht wie gebraten, bei Fleischkonserven und Wurst, bei stark fetthaltigen Erzeugnissen oder bei Produkten, bei denen eine saure Eiweißhydrolyse stattgefunden hat, ist das Verfahren jedoch unbrauchbar.

L. Zanni[3]) bespricht die Methoden zur Bestimmung von Gesamtkreatinin im Fleischextrakt kritisch. Der Verfasser kommt zu dem Ergebnis, daß die colorimetrische Bestimmung, wenn sie auch keine absolut genauen Werte liefert, trotzdem der Praxis vollauf genügt. Am besten bewährt hat sich das Verfahren von O. Folin[4]), sofern die Messungen mit dem Colorimeter von Dubosq-Hellige durchgeführt werden.

W. P. Pawlow[5]) berichtet über die Bedeutung der Schwefelwasserstoffreaktion bei der Genußfähigkeitsprüfung von Fleisch- und Speiseprodukten, die der Wärmebehandlung unterworfen worden sind. Jedes der Wärmebehandlung unterworfene Fleisch liefert die Schwefelwasserstoffreaktion, selbst wenn man das Fleisch 9 Stdn. kocht. Bei der Lagerung des Fleisches nimmt, sofern es sich um unver-

[1]) Ann. Hyg. publ., ind. sociale **15**, 148 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4441 (1937). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 97 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 310 (1937). — [3]) Ind. ital. Conserve aliment. **12**, 21 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 688 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 509 (1916). — [5]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 103 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4575 (1937).

dorbenes Fleisch handelt, die Intensität der Reaktion ab, so daß die Reaktionsstärke ungefähr auf die Zeit der Zubereitung schließen läßt.

Die verschiedenen Bestimmungsarten der Anfangsstadien der Verdorbenheit von Rindfleisch behandelt eine Arbeit von S. Sch. Paikina[1]). Der nach D. D. van Slyke[2]) ermittelte Gehalt an Aminosäurestickstoff im wäßrigen Auszug ist im Anfangsstadium der Verdorbenheit konstant. Er beträgt 492,03—505,9 *mg* in 100 *g* Trockenmasse. Die Methode kann zur Verdorbenheitsbestimmung von Fleisch empfohlen werden. Dagegen ist der nach S. P. L. Sørensen[3]) ermittelte Aminosäurestickstoffgehalt wegen seiner bei beginnender Fäulnis beobachteten Schwankungen ungeeignet für die Frischebeurteilung. Der auf Trockenmasse bezogene Gesamtstickstoffgehalt ändert sich nur wenig bei beginnender Verdorbenheit. Bei Fleischuntersuchungen nach van Slyke ist zu berücksichtigen, ob es sich um gekühltes Fleisch oder um Gefrierfleisch handelt. Die Titrationsacidität der Extrakte kann nach dem Verfasser nicht zur Beurteilung herangezogen werden.

Eine quantitative Methode zur Bestimmung von Fett in Fischfleisch beschreiben M. E. Stansby und J. M. Lemon[4]). Da Fischfette ungewöhnlich leicht der Oxydation und Polymerisation unterliegen, gestaltet sich die Fettbestimmung in Fischfleisch sehr schwierig, es sei denn, daß man das Fleisch im Vakuumexsiccator trocknet, was jedoch mindestens eine Woche in Anspruch nimmt. Die Verfasser haben deshalb eine Methode ausgearbeitet, bei der Trockenprozeß und Fett-Extraktion kombiniert werden. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: 15—20 *g* fein zerkleinertes Fischfleisch werden in einem Extraktionsapparat 16 Stdn. mit Aceton erhitzt, wobei man nach 2 Stdn. das Lösungsmittel durch frisches Aceton ersetzt. Die Auszüge werden dann auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Aceton und der größte Teil des Wassers entfernt sind. Dann bringt man in einen Vakuumexsiccator über frisch aufgekochte Schwefelsäure und evakuiert. Wenn alles Wasser entfernt ist (nach etwa 3 Stdn.), gibt man 35 *ccm* Äther zu, schüttelt tüchtig und filtriert durch einen Glassintertiegel. Der Rückstand wird wiederholt mit kleinen Anteilen Äther gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist. Man bringt die Fettlösung dann in einen gewogenen Becher, verdunstet den Äther und stellt den Becher dann 45 Min. in einen Trockenschrank bei 100—105°. — Nach dieser Methode wiesen gewöhnliche Makrelen nicht wie bisher angegeben einen Fettgehalt von 7,1%, sondern einen solchen von 12—15% auf.

Zum quantitativen Nachweis von Magermilchpulver in Fleisch- und Wurstwaren empfehlen A. F. Lindner und A. Patschky[5]) folgendes auf der Reduktionskraft des Milchzuckers beruhendes Verfahren: 10 *g* gut zerkleinerte Wurst werden mit Wasser und 10 *g* Seesand zu einem dünnen Brei verrieben. Man spült dann quantitativ

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 32 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4574 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 254 (1913). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **50**, 528 (1911). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 341 (1937). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 11 (1937).

in einen Kropfkolben und füllt auf 200 *ccm* auf. Nach 5 Min. langem Schütteln bringt man den Kolben 10 Min. in ein siedendes Wasserbad (die Zeit vom Sieden an gerechnet), wobei öfters umgeschüttelt wird. Darauf kühlt man unter dem Wasserstrahl ab, schüttelt um und filtriert. 150 *ccm* des Filtrates werden in einem 200 *ccm*-Meßkolben mit 5 *ccm* 10%iger Kaliumferrocyanidlösung und mit 1 *ccm* einer kalt gesättigten Zinksulfatlösung versetzt; nun wird die Lösung mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt. Nach dem Umschütteln und $^1/_2$stündigem Stehen wird filtriert. In 50 *ccm* des Filtrates führt man die Milchzuckerbestimmung durch und zwar maßanalytisch nach N. Schoorl[1]) bzw. H. Weiß und B. Bleyer[2]). Fleisch allein besitzt gegenüber Fehlingscher Lösung ein Reduktionsvermögen, das bei 10 *g* Fleisch 65 *mg* Cu bzw. 81,2 *mg* CuO entspricht. Von dem gefundenen Reduktionswert sind deshalb diese Zahlen abzuziehen. Da Magermilchpulver 50% Milchpulver enthält, braucht man nur das korrigierte Reduktionsvermögen von 10 *g* Wurst mit 20 zu multiplizieren, um den Magermilchgehalt von 100 *g* Wurst zu ermitteln.

R. Strohecker.

Untersuchung von Fetten. R. Strohecker, R. Vaubel und A. Tenner[3]) haben sich mit der Bestimmung des bei der Fett-Zersetzung angelagerten aktiven Sauerstoffs befaßt. Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird die Jodzinkstärkereaktion in folgender Ausführungsweise empfohlen: 5 *ccm* Öl werden in ein graduiertes Reagensrohr mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht. Nach dem Erwärmen leicht erstarrende Fette löst man in der gleichen Menge Petroläther. Zu dem Fett bzw. zu der Petrolätherlösung gibt man 2,5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1+4) und 2,5 *ccm* Jodzinkstärkelösung (Merck). Danach wird verschlossen und gut durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von oxydierenden Stoffen tritt nach 1—3 Min. langem Schütteln Blaufärbung auf. Färbungen, die erst nach 5 Min. auftreten, sind auf Luftsauerstoffwirkung zurückzuführen. — Die Verfasser haben weiterhin die Titanreaktion zum quantitativen Nachweis und späterhin zur Bestimmung der Peroxyde in Fetten herangezogen. Die Oxydation von vierwertigem zu sechswertigem Titan wird in erster Linie durch den peroxydischen Sauerstoff bewirkt im Gegensatz zur Jodzinkstärkereaktion, bei der alle oxydierenden Körper erfaßt werden. Das zur Titanreaktion notwendige Titanreagens wurde in folgender Weise hergestellt: 1 *g* Titansulfat wurde in 100 *g* 20%iger Schwefelsäure heiß gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf 1000 *g* verdünnt. Nach dem Abkühlen wurde klar filtriert. Zur Ausführung der Titanreaktion in Fetten wird folgende Arbeitsvorschrift empfohlen: In ein 50—60 *ccm* fassendes Zentrifugenglas wägt man 30 *g* Öl ein, setzt 15 *ccm* Titanreagens zu, verschließt mit einem Gummistopfen und schüttelt 20 Min. kräftig mit der Hand durch. Man erwärmt dann in einem Wasserbad 10 Min. auf 60° und schüttelt nochmals 5 Min. kräftig durch, wobei eine innige Emul-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **39**, 473 (1900) und H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, S. 376 (1913). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **2**, 108 (1925). — [3]) Fette u. Seifen **44**, 246 (1937).

sion entstehen soll. Darauf läßt man sich die Schichten im Wasserbad teilweise trennen und zentrifugiert schließlich bis zur völligen Trennung. Bei Gegenwart von Peroxyd ist die wäßrige Schicht gelb gefärbt. Im Scheidetrichter trennt man die Schichten. Die wäßrige, gelbgefärbte Schicht filtriert man durch ein Kieselgurfilter direkt in eine Küvette, in der dann die Ablesung im Stufenphotometer erfolgt. Gewöhnlich wird eine 3 *cm*-Küvette verwendet. Bei Fetten mit stark ungesättigten Fettsäuren oder bei stark zersetzten Fetten ist mitunter eine Trennung von Öl- und Wasserschicht nicht möglich, da sich unter einer klaren Ölschicht eine wäßrige Emulsion abscheidet. In diesem Fall gießt man die klare Ölschicht ab, schüttelt die Emulsion mit Petroläther durch und zentrifugiert dann. *Berechnungsbeispiel:* Angenommen, an der Meßtrommel des Stufenphotometers habe man eine Lichtdurchlässigkeit (D) von 60% festgestellt. Dementsprechend ist der Extinktionskoeffizient (E) gleich log 100 — log 60 = 2,00000 — 1,77815 = 0,22185. Die Milligramm aktiven Sauerstoffs (x) in 100 *g* Fett berechnen sich aus folgender Gleichung:

$$x = \frac{E \cdot 100}{\text{Küvettenlänge in } cm \cdot K \cdot 30} = \frac{E \cdot 100}{\text{Küvettenlänge in } cm \cdot 80{,}46}$$

K beträgt für die 1 *cm*-Küvette = 2,682.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Titanfärbung dem Beerschen Gesetz entspricht. Die Nachprüfungen an Fetten ergaben, daß das Auftreten des talgigen (metallischen) Geruchs und Geschmacks und die Anwesenheit von Peroxydsauerstoff eng miteinander verknüpft sind. Peroxydbildung wurde auch bei Einwirkung von Wärme in Gegenwart von Luft beobachtet, allerdings trat dann kein talgiger, sondern ein ranziger Geruch und Geschmack auf. — Besonders reichliche Mengen Peroxyd vermögen Trane zu bilden. Die Verfasser gründen hierauf ein Verfahren zum Nachweis von gehärtetem und ungehärtetem Tran in Fetten, insbesondere in Schweineschmalz. *Arbeitsvorschrift:* 35 *g* des zu untersuchenden Fettes werden in eine Schale in dünner Schicht ausgegossen, desgleichen 35 *g* eines normalen, bestimmt nicht tranhaltigen Fettes. Beide Proben werden nun 15 Min. dem Sonnenlicht ausgesetzt oder dieselbe Zeit unter der Quarzlampe ohne Verwendung des Filters belichtet. In beiden Proben wird dann der Peroxydgehalt nach obiger Methode ermittelt. Bei Fetten mit Tranzusatz erhält man dann einen wesentlich höheren Peroxydgehalt als in der Vergleichsprobe. Schmalz mit 50% Lebertran enthielt, wie beschrieben behandelt, 0,402 *mg*-% aktiven Sauerstoff, Schmalz mit 17% Tran 0,101 *mg*-% aktiven Sauerstoff.

Über die Möglichkeit einer leichten Erkennung von Speise-Sansaöl berichtet F. Torrisi[1]). Bisher wurde Sansaöl durch die von der Extraktion zurückbleibenden Schwefelkohlenstoffmengen charakterisiert. Da jedoch jetzt andere Extraktionsmittel Verwendung finden, kann dieses Öl nicht mehr durch den Schwefelkohlenstoffnachweis charakterisiert werden. Nach eingehenden Versuchen des Verfassers läßt sich

[1]) Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici **17**, 32 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 691 (1937).

Sansaöl durch die Refraktion, die bei 25^0 $63{,}3^0$ beträgt, nachweisen. Auch liefert Sansaöl bei der Bellierprobe eine charakteristische, dem Erdnußöl ähnliche Färbung, die im Olivenpreßöl noch 10% Sansaöl erkennen läßt. R. Strohecker.

Eine neue Methode zur biochemischen Unterscheidung von Coli- und Aerogenes-Bakteriengruppen empfiehlt Chr. Barthel[1]). Das Verfahren beruht darauf, daß nur die Aerogenesgruppen in Milchkulturen jodbindende Verbindungen bilden. Die Prüfung wird mit dem Destillat der Kultur durchgeführt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.
R. Strohecker.

Einen Agarfestigkeitsprüfer beschreiben A. Itano und Y. Tsuji[2]). Mit dem Apparat kann die relative Festigkeit von Agargel bis zu 0,1% Unterschied im Agargehalt bestimmt werden. Mit der Senkung der Temperatur nimmt unter sonst gleichen Bedingungen die Festigkeit zu. Im übrigen variiert die Festigkeit mit der Agarsorte. R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Ein Bestimmungsverfahren für Haloide geben I. E. Orlow und T. Xenofontowa[3]) an. Zur Bestimmung der Gesamthaloide in Gemischen, besonders in Aufgüssen mischt man 25 *ccm* der Flüssigkeit mit 0,5 *g* Tierkohle, füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf und filtriert nach der Entfärbung. In 50 *ccm* des entfärbten Filtrats titriert man die Gesamthaloide nach Volhard. In farblosen Flüssigkeiten benutzt man als Indikator eine Mischung von 0,2 *g* Fluorescein, welches man mit einigen Tropfen Natronlauge verreibt und mit Wasser zu 100 *ccm* auffüllt. Zu 25 *ccm* Flüssigkeit setzt man 4—5 Tropfen der Indikatorlösung und 5 *ccm* einer 2%igen Dextrinlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Silbernitratlösung bis zum Farbumschlag von Gelbgrün in Rotgelb.

Zur Entfernung und Bestimmung von Jod mischt man 25 *ccm* der wie oben angegeben verdünnten Flüssigkeit mit 5 *ccm* einer 1%igen chlorfreien Natriumnitritlösung, 5 *ccm* 20%iger Schwefelsäure und 100 *ccm* Wasser. Man kocht so lange, bis alles Jod und die Stickoxyde entfernt sind, und titriert Chlor- und Brom-Ion nach Volhard, ohne den Niederschlag abzufiltrieren. Ist der Farbumschlag undeutlich, so sind die Stickoxyde nicht vollständig entfernt worden. Handelt es sich um eine Bestimmung in Aufgüssen, so wird die Flüssigkeit vorher, wie anfangs angegeben, entfärbt. Der Verbrauch an Silbernitrat gibt den Gehalt an Chlor- und Brom-Ion an.

Zur Brombestimmung benutzt man bei Abwesenheit von Aufgüssen

---

[1]) Lantbruks-Högskolans Ann. **3**, 179 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4963 (1937). — [2]) Bull. agr. chem. Soc. Japan **13** (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 688 (1937). — [3]) Sowjet-Pharmaz. (russ.) **5**, Nr. 7, 25 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 928 (1935).

und Jod-Ionen[1]) als Indikator eine 0,5%ige wäßrige Lösung von Eosinnatrium oder man verreibt 0,5 *g* unlösliches Eosin mit einigen Tropfen Natronlauge und füllt mit Wasser zu 100 *ccm* auf. Zur Bestimmung mischt man 10—20 *ccm* der Flüssigkeit mit 3—5 Tropfen der Indikatorlösung und 100 *ccm* Wasser und titriert, unter Vermeidung des direkten Sonnenlichtes, mit 0,1 n-Silbernitratlösung auf Purpurrot. Chlor-Ionen haben auf die Eosinfärbung keinen Einfluß, doch ist es ratsam, bei Gegenwart von größeren Mengen der Flüssigkeit vor der Titration 5 *ccm* 10%ige Ammoniumcarbonatlösung zuzusetzen, um die Bildung von Chlorsilber zu verhindern. Der Silbernitratverbrauch entspricht hier dem Bromgehalt; der Chlorgehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen den Werten der vorher genannten Chlor- und Brombestimmung und dieser Bromtitration.

Zur Trennung von Chlor- und Brom-Ion nimmt man nur eine Flüssigkeitsmenge in Arbeit, deren Chlorgehalt (nach der Entfernung der Brom-Ionen) höchstens 10 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht. Man versetzt die Flüssigkeit mit 30 *ccm* 20%iger Schwefelsäure, 3 *g* frisch bereitetem aktivem Mangandioxyd, 2 *g* $MnSO_4 . 2 H_2O$ und füllt mit Wasser zu 150 *ccm* auf. Man kocht bis zum Verschwinden des Bromgeruchs, wobei man noch Mangandioxyd und Schwefelsäure zusetzen kann, läßt aber das Volumen nicht unter 50 *ccm* sinken. Dann gibt man heißes Wasser hinzu und füllt nach dem Abkühlen auf 200 *ccm* auf, filtriert in ein trocknes Gefäß und titriert 100 *ccm* des Filtrates nach Volhard.

Zur Bestimmung von Chlor in Kalium- oder Natriumbromid löst man 5 *g* des Bromids in Wasser, setzt 50 *ccm* 20%ige Schwefelsäure, 3 *g* Mangandioxyd und Wasser bis zu 150 *ccm* hinzu, kocht und behandelt weiter wie vorher.

Als Analysengang für Mischungen von Chlor-, Brom- und Jod-Ionen geben die Verfasser folgenden Arbeitsgang an: 40—50 *ccm* der Flüssigkeit mischt man mit 0,5 *g* Tierkohle, füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf, entfärbt und filtriert. Das Filtrat teilt man in drei Teile. In dem ersten bestimmt man alle drei Halogene zusammen durch Titration nach Volhard. Im zweiten Teil entfernt man das Jod durch Kochen mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und titriert Brom- und Chlor-Ion, die Differenz zwischen der ersten und zweiten Titration ergibt das Jod. Im dritten Teil der Flüssigkeit entfernt man durch Kochen mit Mangandioxyd die Jod- und Brom-Ionen und bestimmt das Chlor, wobei hier die Differenz zwischen der zweiten und dritten Bestimmung den Bromgehalt ergibt.

Zur qualitativen Analyse eines Gemisches aller drei Halogene verfährt man wie folgt: a) Zum Nachweis von Jod säuert man die Probe mit Schwefelsäure an, setzt einige Tropfen Natriumnitritlösung hinzu und schüttelt mit wenig Chloroform; eine violette Färbung des Chloroforms zeigt Jod an. b) Der Bromnachweis erfolgt nach der Entfernung des Jods mit Nitrit und Schwefelsäure, worauf man der Flüssigkeit etwas

[1]) Im Chem. Zentrbl. ist diese Bestimmung wohl versehentlich als Bestimmung des Jods bei Abwesenheit von Brom-Ionen angeführt (W. D.).

0,1 n-Permanganatlösung zusetzt und sie mit Chloroform ausschüttelt, welches bei Gegenwart von Brom rötlich-bräunlich gefärbt wird. Zum Nachweis von Chlor entfernt man die Jod- und Brom-Ionen, wie oben gesagt, filtriert und prüft das Filtrat mit Silbernitratlösung auf Chlor. W. Dehio.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Acetylsalicylsäure bei Anwesenheit medizinischer Produkte gibt R. M. Hitchens[1]) an. Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung der Acetylsalicylsäure in organischen Verbindungen und wird nur durch im Wasser schwer lösliche organische Säuren wie Barbitursäure, Benzoesäure und Salicylsäure gestört. Zur Ausführung löst man das betreffende Präparat in Chloroform, dampft die Lösung ein und behandelt den Rückstand mit 2%iger Natriumbicarbonatlösung. Man schüttelt den Bicarbonatauszug mit Chloroform aus und säuert die abgetrennte Bicarbonatlösung mit Salzsäure an. Die saure Lösung extrahiert man mit destilliertem Äthylacetat und dampft die Esterlösung ein, nachdem man sie mit Wasser gewaschen hat. Der verbleibende Rückstand ist die Acetylsalicylsäure, die man nach dem Trocknen zur Wägung bringt. W. Dehio.

Tetrachlorkohlenstoff. Zur Bestimmung des Tetrachlorkohlenstoffs in pharmazeutischen Zubereitungen haben C. Stainier und J. Massart[2]) das Verfahren von M. François und L. Seguin[3]) abgeändert, bei dem Verluste durch Verflüchtigung vermieden werden. Man vermischt 0,2 *g* der Probe mit 50 *ccm* Alkohol und 10 *g* 20%iger alkoholischer Kalilauge in einem druckfesten, mit hermetisch schließendem Schliffstopfen versehenen Kolben, stellt diesen in ein Wasserbad, welches sofort zum Sieden gebracht wird, und läßt ihn 4—6 Stdn. darin stehen. Nach erfolgter Verseifung destilliert man den Alkohol ab, füllt den Rückstand auf 200—250 *ccm* auf und versetzt 50 *ccm* der Flüssigkeit mit 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, überschüssiger Salpetersäure und einigen Tonscherben. Dann erhitzt man zum Sieden, setzt einige Kubikzentimeter konz. Permanganatlösung hinzu, kocht 5 Min., zerstört den Permanganatüberschuß mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, kocht wieder 5 Min., kühlt dann ab und titriert den Überschuß an Silbernitrat nach Volhard. Bei Sirupen schüttelt man 40 *g* der Probe 6—7mal mit Benzol aus, füllt die vereinigten Benzolmengen auf 200 *ccm* auf, vermischt 25 *ccm* der Benzollösung mit 25 *ccm* Alkohol und 10 *g* der alkoholischen Kalilauge und verfährt dann weiter, wie oben beschrieben wurde.

Zum Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform destilliert man nach E. Höst Madsen[4]) 20 *ccm* Chloroform bis auf etwa 1 *ccm* ab und schüttelt 1 *g* des Rückstandes mit 150 *ccm* Wasser. Setzen

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **23**, 1084 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1704 (1935). — [2]) Journ. Pharm. Belg. **16**, 289 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2849 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 310 (1931). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. (8) **21**, 246 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1216 (1935).

sich unlösliche Tropfen ab, so sind 3% oder mehr Tetrachlorkohlenstoff vorhanden, 2% Tetrachlorkohlenstoff geben eine deutliche, 1% gibt eine kaum wahrnehmbare Trübung. Destilliert man bis auf 0,5 *ccm* ab, so tritt noch bei 1% Tetrachlorkohlenstoff eine deutliche Opalescenz ein.

Das von J. Rozeboom[1]) zur Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform benutzte Papaverinhydrochlorid kann nach N. Schoorl[2]) durch Chininsulfat ersetzt werden. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man in der alkoholfreien Flüssigkeit ein Körnchen Jod auflöst und etwa 10 *mg* eines der beiden Alkaloide zusetzt. Bei Chloroform geht die violette Farbe in Gelb bis Gelbrot über, während Tetrachlorkohlenstoff violett gefärbt bleibt. Ferner gibt Schoorl noch an, daß siedende Fehlingsche Lösung von Chloroform reduziert wird, was bei Tetrachlorkohlenstoff nicht eintritt. Auch wird noch folgende Reaktion erwähnt: Man erhitzt 1 Tropfen der Flüssigkeit in einem lose verkorkten Reagensglas und setzt kaltes Wasser und Kaliumjodid-Stärkelösung hinzu. Bei Tetrachlorkohlenstoff tritt dabei eine Blaufärbung ein infolge der Umsetzung $CCl_4 + O = COCl_2 + Cl_2$.

W. Dehio.

Zum Nachweis von Terpinhydrat, Terpentin und Kolophonium in Arzneimittelgemischen und technischen Produkten geben S. Burkat und B. Soibelman[3]) eine neue Reaktion an, da die gewöhnlichen Farbreaktionen in solchen Fällen versagen. Man stellt sich eine Mischung her aus 15 *ccm* 95%igem Alkohol, 10 Tropfen Ferrisulfatlösung (D 1,43) und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure und trocknet davon 6—8 Tropfen ein. Dann erhitzt man weiter bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen und setzt dem noch heißen Rückstand 1 Körnchen oder 1 Tropfen der zu untersuchenden Probe hinzu. Terpinhydrat und Terpentin färben sich dabei schön karminrot, Kolophonium rosaviolett bis violettgrün, Resina Pini am Rande karminrot und in der Mitte grün. Mit dieser Reaktion konnte Terpinhydrat in Gemischen mit Thiocol, mit Duotal und Kodein, mit Natriumbenzoat und Kodeinphosphat, mit Doverschem Pulver und Natriumbicarbonat sowie mit Süßholzpulver und Natriumbicarbonat nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit betrug dabei 0,000003 bis 0,0000002 *g*. In Fetten und Schmierölen kann man mit dieser Reaktion Terpentin und Resina Pini gut nachweisen; hier beträgt die Empfindlichkeit 0,00001—0,000003 *g* und beim Nachweis von Kolophonium in Pflastern, Seifen und Schmierölen 0,0005—0,0000015 *g*. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Aluminiums in Aluminiumacetatlösungen versetzt M. Dominikiewitz[4]) 5 *g* der Acetatlösung mit 4 *ccm* konz. Salzsäure und etwas Filtrierpapierbrei. Danach setzt man noch 5—6 Tropfen 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, erwärmt und fällt das

[1]) Pharm. Weekbl. **72**, 689 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2096 (1935). — [2]) Pharm. Weekbl. **72**, 751 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3954 (1935). — [3]) Sowjet-Pharmaz. (russ.) **5**, Nr. 10, 31 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3445 (1935). — [4]) Arch. Chemij Farmacji **2**, 64 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1897 (1935).

Aluminium mit Ammoniak. Nach Beendigung der Sauerstoffentwicklung verdünnt man auf 150 *ccm*, läßt absitzen, filtriert und bestimmt das Aluminiumoxyd nach dem Glühen durch Wägung. W. Dehio.

Zur Untersuchung von Essigsäure bemerkt J. Hillen[1]), daß manche Sorten Eisessig mit Benzidin farbige Lösungen geben und daher für klinische Untersuchungen nicht verwendbar sind. Man kann sie jedoch gebrauchen, wenn man den betreffenden Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd mischt und $^1/_4$ Stde. stehen läßt. Dadurch werden die Aldehyde, die anscheinend die Färbungen verursachen, oxydiert. Hillen stellt für Eisessig, der zu klinischen Reaktionen verwendet werden soll, folgende Forderungen auf: erstens soll eine Lösung von 10 *mg* Benzidin in 5 *ccm* Eisessig nach Zugabe von 2 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung innerhalb 5 Min. nicht grün gefärbt werden; zweitens soll eine Mischung von 1 *ccm* Eisessig und 1 *ccm* Schiffs Reagens, die nach 5 Min. langem Stehen mit 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure gemischt wird, höchstens eine blaue, aber keine rotviolette Farbe zeigen. W. Dehio.

Über die Gehaltsbestimmung und Haltbarkeit von Ameisenspiritus macht J. Büchi[2]) genauere Angaben. Nach seinen Versuchen tritt sehr bald eine Veresterung der Ameisensäure und Bildung von Ameisensäureäthylester ein, so daß die gewöhnliche Titration der freien Ameisensäure keine richtigen Werte gibt. Büchi empfiehlt daher, den Anfangsgehalt auf 1,9—2% Ameisensäure zu erhöhen und den Spiritus entweder 4 Stdn. lang unter Rückfluß zu erhitzen oder 1 Monat lagern zu lassen. Die Gehaltsbestimmung erfolgt dann durch tropfenweise Titration mit alkoholischer 0,1 n-Lauge in einem alkalifreien Glase gegen Phenolphthalein. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Antipyrin schlägt H. Brindle[3]) nachfolgendes Verfahren vor: In einem Kolben mit eingeschliffenem Stopfen löst man etwa 0,2 *g* Substanz in 20 *ccm* Wasser, gibt 2 *g* Natriumacetat und nach dessen Auflösung 30 *ccm* einer 0,1 n-Jodlösung hinzu. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln 20 Min. stehen, setzt 10 *ccm* Chloroform hinzu, schüttelt so lange, bis der sich bildende Niederschlag gelöst ist, und titriert das Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Nebenbei führt man einen Blindversuch mit 10 *ccm* der 0,1 n-Jodlösung ohne Antipyrin aus. Die Differenz zwischen den beim Haupt- und beim Blindversuch verbrauchten Kubikzentimetern Jodlösung, multipliziert mit 0,009405, ergibt das Antipyrin in der Einwage in Grammen. W. Dehio.

Das analytisch-chemische Verhalten von Pentamethylentetrazol (Cardiazol) beschreibt J. J. L. Zwikker[4]). Infolge seiner Flüchtigkeit geht Cardiazol bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser bis zu 50% verloren. Aus einer wäßrigen Lösung erhält man es am besten durch

[1]) Pharm. Weekbl. **71**, 1210 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1089 (1935). — [2]) Pharm. Acta Helvetiae **9**, 169 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1419 (1935). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 453 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 929 (1935). — [4]) Pharm. Weekbl. **71**, 1170 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1587 (1935).

Aussalzen mit Ammoniumsulfat und Ausschütteln mit Chloroform. Das Cardiazol gibt in wäßriger Lösung einen Niederschlag mit Chromsäure; man erhält auch krystallisierte und mikrochemisch brauchbare Niederschläge mit salzsauren Lösungen von Kaliumferro- und -ferricyanid. Schwefelsäure, Chromsäure und Sulfosalicylsäure fällen aus den ätherischen Lösungen des Cardiazols salzartige Niederschläge. Auch die Perchromatreaktion tritt noch ein, wenn man der Lösung von 1 *mg* Cardiazol in 5 *ccm* einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, dann Bichromat- und Wasserstoffsuperoxydlösung hinzusetzt und mit Chloroform kurz ausschüttelt. Zwikker beschreibt noch eine Reaktion, die besonders geeignet erscheint: Man löst 0,2 *g* Kupferchlorid in einigen Kubikzentimetern warmen Wassers und setzt eine heiße Lösung von 0,25 *g* Natriumbisulfit in 5 *ccm* Wasser hinzu; hierbei fällt ein Niederschlag von Kupferchlorür aus. Nach dem Abkühlen löst man den Niederschlag durch Zugabe einer Mischung von 2 *ccm* 4 n-Salzsäure, die mit Wasser auf 10 *ccm* verdünnt ist. Mit diesem Reagens geben 4 Vol. Cardiazollösung noch in Verdünnungen bis zu 1:40000 wahrnehmbare Niederschläge von doppelbrechenden Krystallen, die vermutlich die Zusammensetzung

$$C_6H_{10}N_4 \cdot 2\,CuCl$$

besitzen. Hexamethylentetramin gibt ebenfalls Niederschläge, die aber eine andere Krystallform besitzen und nicht doppelbrechend sind. Chinaalkaloide, Ephedrin, Morphin, Atropin, Novocain, Pilocarpin, Antipyrin und Pyramidon geben keine Reaktionen. Zur Bestimmung des Cardiazols in diesen Niederschlägen schüttelt man den Niederschlag mit wenig Wasser, Ammoniak im Überschuß und der zu Sättigung genügenden Menge Ammoniumsulfat und gewinnt das freigewordene Cardiazol durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff, nach dessen Vertreibung man es zur Wägung bringt. W. Dehio.

Eine neue colorimetrische Bestimmung des Adrenalins mit Jod gibt G. Weller[1]) an. Man zerreibt 1 *g* frische, gemahlene Nebennieren mit Sand unter allmählichem Zusatz von 20—30 *ccm* 10%iger Trichloressigsäurelösung, läßt 20 Min. stehen, saugt ab und extrahiert den Rückstand 3mal je 10 Min. lang mit je 10 *ccm* 10%iger Trichloressigsäurelösung. In dem vereinigten klaren Filtrat, welches etwa 60 *ccm* beträgt, löst man 6 *g* Kaliumacetat auf, läßt 30 Min. stehen, teilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Teile und gibt zu dem einen Teil 0,10 *mg* Adrenalin hinzu. Dann setzt man zu beiden Teilen 10 *ccm* 0,01 n-Jodlösung hinzu und titriert nach 15 Min. den Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück, wobei ein Überschuß an Thiosulfat zu vermeiden ist. Beide Lösungen, die violette oder rotviolette Färbungen zeigen, füllt man auf 50 *ccm* auf und vergleicht sie colorimetrisch. Der Adrenalingehalt von 1 *g* Nebenniere vom Hund beträgt 1,482 *mg*.

M. Tropp und P. Kraisman[2]) benutzen zur colorimetrischen Bestimmung des Adrenalins in Arzneigemischen Kaliumpersulfat

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **15**, 1308 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 604 (1935). — [2]) Ukrain. Pharm. Journ. (russ.) **9**, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2636 (1937).

und eine Pufferlösung. Nach ihren Untersuchungen ist das Adrenalin zusammen mit Novocain in Tablettenform am besten haltbar.

W. Dehio.

Bei der quantitativen Bestimmung von Chloralhydrat erhielt M. Schapiro[1]) bei der alkalimetrischen Bestimmung in der Kälte um 1% zu niedrige Werte. Bessere Werte ergab die jodometrische Methode von I. M. Kolthoff[2]). W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Vitamin C (Ascorbinsäure). Die Bestimmung als Furfurol beschreibt J. H. Roe[3]). Erforderliche Reagenzien: 1. Ascorbinsäure-Standardlösung. Als Standardlösung wird eine bekannte Menge in gesättigter Benzoesäure aufgelöster Xylose verwendet. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar. Das Verhältnis wird derart gewählt, daß 1,23 *mg* Xylose 1 *mg* Mercks l-Ascorbinsäure entsprechen. Dazu werden 123 *mg* Xylose in 1 *l* gesättigter Benzoesäurelösung aufgelöst. 2. Mit Säure gewaschene „Norit"-Kohle. Man bringt 100 *g* „Norit" in eine weite Flasche, setzt 1 *l* 10%iger Salzsäure hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Dann wird abgesaugt und mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chloride mehr enthält. Die auf dem Filter bleibende Kohlenmasse wird in einen Tiegel gebracht, zuerst bis zum Verdampfen des Wassers gelinde erwärmt und dann bis zur Rotglut während 15 Min. erhitzt. 3. Salzsaure Zinnchlorürlösung. 4 *g* Zinnchlorür werden in 40 *ccm* verdünnter Salzsäure (5 Teile Salzsäure, spez. Gew. 1,19, und 1 Teil Wasser) aufgelöst. Die Lösung muß alle 3 Tage frisch hergestellt werden. Die Anwendung des Zinnchlorürs hat einen doppelten Zweck: Erstens wird die etwa oxydierte Ascorbinsäure wieder reduziert, zweitens bleibt dabei die durch das Zusammenwirken von Furfurol und Anilin entstandene Färbung längere Zeit unverändert. 4. Alkoholische Anilinlösung. 1 Teil Anilin wird in 2 Teilen 95%igem Äthylalkohol aufgelöst. Es darf nur frisch destilliertes und vollkommen farbloses Anilin verwendet werden.

A. Bestimmung von Vitamin C in Pflanzenmaterial.

10 *g* des Gewebes werden in einem Mörser mit Sand und 50 *ccm* 1%iger Oxalsäure gründlich verrieben und durch ein Gazefilter in eine 100 *ccm*-Flasche filtriert. Dann wird die Gaze gut ausgedrückt, der Niederschlag von der Gaze wiederum in den Mörser getan, mit 10 *ccm* der Oxalsäurelösung übergossen, nochmals gut verrieben und wiederum durch die Gaze filtriert. Der Niederschlag auf dem Filter wird bis zur Trockne ausgedrückt und mit der 1%igen Oxalsäure gewaschen, mit der

[1]) Sowjet-Pharmaz. (russ.) **5**, Nr. 4, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 929 (1935). — [2]) Die Maßanalyse 1932. — [3]) Journ. Biol. Chem. **116**, 609 (1936).

der Mörser ausgespült worden ist. Dieses Waschen wird bis zu einem Gesamtvolumen von 100 *ccm* Flüssigkeit fortgesetzt. Danach wird der Inhalt der Flasche gut durchgemischt. 20 *ccm* dieser Lösung gibt man in eine kleine Flasche und setzt festes Calciumcarbonat im Überschuß hinzu. Dann wird die Lösung neutralisiert (Kontrolle mit Kongorot) und 1 *g* Fleischmanns Hefe hinzugefügt. Die letztere muß frei von Vitaminbeimengungen sein, sonst ist es schwierig, die Lösung mit Holzkohle zu klären. Die Flasche wird leicht verschlossen und in einen Brutschrank (38°) gestellt, bis der gärungsfähige Zucker entfernt ist. Dies dauert etwa 1 Stde. Dann wird das Ganze zentrifugiert. 10 *ccm* des Zentrifugats gibt man in eine kleine Flasche, setzt 2 *ccm* Eisessig, etwa 0,5 *g* säurefreies „Norit" hinzu, schüttelt 2 Min. und filtriert.

a) Bestimmung des Gesamtfurfurols. 1 *ccm* des so gewonnenen Filtrates gibt man in ein Reagensglas von der Größe 15 × 200 *mm*. In drei gleiche Reagensgläser gibt man je 1 *ccm* der Ascorbinsäure-Standardlösung, entsprechend 0,1; 0,05 und 0,03 *mg* Ascorbinsäure. In jedes Reagensglas fügt man je 1 *ccm* Salzsäure-ZinnII-chloridlösung und stellt die Gläser für 15 Min. in ein kochendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird mit 2 *ccm* Eisessig und 3 *ccm* alkoholischer Anilinlösung versetzt, gut durchgemischt und nach 10 Min. colorimetrisch mit dem Standard verglichen.

b) Bestimmung des Nicht-Ascorbinsäure-Furfurols. 1 *ccm* des „Norit"-Filtrats gibt man in ein Reagensglas (15 × 200 *mm*) und in drei gleiche Reagensgläser je 1 *ccm* Ascorbinsäure-Standardlösung, entsprechend 0,03, 0,02 und 0,01 *mg* Ascorbinsäure je *ccm*. In jedes Glas bringt man je 1 *ccm* 30%ige Salzsäure, stellt die Gläser für 15 Min. in ein kochendes Wasserbad, nimmt sie heraus und kühlt ab. In jedes Glas gibt man dann je 1 *ccm* einer frisch hergestellten 1%igen wäßrigen ZinnII-chloridlösung, darauf 2 *ccm* Eisessig und 3 *ccm* alkoholische Anilinlösung hinzu, mischt durch und verfährt weiter, wie oben.

Bestimmung von Vitamin C in Gemüsen und Fruchtsäften. Der Saft wird mit destilliertem Wasser 10fach verdünnt und, wenn nötig, mit festem Calciumcarbonat im Überschuß versetzt. Von hier ab verfährt man, wie oben bei den pflanzlichen Geweben angegeben worden ist. Bei manchen Fruchtsäften, wie z. B. bei Orangensaft, ist eine 2stündige Fermentation mit Hefe notwendig.

B. Bestimmung von Vitamin C in tierischem Gewebe.

Für die Extraktion benutzt man eine 5%ige Sulfosalicylsäurelösung in 10%iger Essigsäure. Von dieser Mischung verwendet man je 10 *ccm* für je 1 *g* Gewebe und verreibt in einem Mörser mit Sand. Der Extrakt wird durch Gaze in einen Meßkolben filtriert, Sand und Mörser mit der Säurelösung gewaschen, die Waschlösung ebenfalls durch die Gaze in den Kolben filtriert und die Prozedur so lange fortgesetzt, bis das 10fache Volumen des Extraktes vorhanden ist. Die ganze Flüssigkeit wird gut geschüttelt und zentrifugiert. Zu 10 *ccm* des Zentrifugats gibt man etwa 0,5 *g* mit Säure gewaschenen „Norit", schüttelt 2 Min.

und filtriert. Von hier ab verfährt man, wie unter A, a) und b) angegeben.

Bestimmung von Vitamin C in der Leber. Das Lebergewebe wird in eine Mischung von Sulfosalicyl-Essigsäure gegeben und die Lösung durch „Norit" wie üblich passiert. Zu 5 *ccm* des „Norit"-Filtrates setzt man die gleiche Menge absoluten Äthylalkohols hinzu, mischt gut durch und zentrifugiert. Von da ab ist das Verfahren wie unter A, a) und b) angegeben mit dem Unterschied, daß man in jedes Reagensglas anstatt 1 *ccm* „Norit"-Filtrat 2 *ccm* alkoholisches Zentrifugat gibt. Zu jedem Standardröhrchen, das 1 *ccm* Ascorbinsäure-Standardlösung enthält, setzt man 1 *ccm* absoluten Äthylalkohol hinzu. Der zugesetzte Alkohol wird im Wasserbad abgedampft, der Rückstand entspricht 1 *ccm* des ursprünglichen Filtrats.

Berechnung. Für Pflanzengewebe: $S/U \times S_1 \times 12 = mg$ je g.

Für tierisches Gewebe: $S/U \times S_1 \times 10 = mg$ je g. Dabei bedeutet S den Stand der Vergleichslösung in *mm*, U den Stand der analysierten Lösung in *mm*, S die Konzentration des Standards.

Die Analyse „a" minus die Analyse „b" ergibt die Anzahl *mg* Ascorbinsäure je Gramm Gewebe.

Über eine verbesserte chemische Methode zur Bestimmung von Vitamin C berichtet V. N. Bukin[1]). 1—10 *g* des zu untersuchenden Materials werden mit ein wenig eisenfreiem Quarzsand oder Glaspulver und 20—50 *ccm* 2%iger Salzsäure sorgfältig verrieben, dann zentrifugiert. 10 *ccm* des Zentrifugats werden mit 10 *ccm* 5%iger Sublimatlösung und 5 *ccm* 20%iger Quecksilberacetatlösung vermischt und wieder zentrifugiert. Um die überschüssigen Quecksilbersalze und die entstandene Dehydroascorbinsäure aus dem Zentrifugat zu entfernen, wird in das letztere 15 Min. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Quecksilbersulfid wird abfiltriert, in das Filtrat wird so lange Kohlensäure eingeleitet, bis ein mit Bleiacetat durchtränktes Filtrierpapier keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff mehr gibt. Der so bereitete Extrakt wird nun auf Ascorbinsäure untersucht.

In einen Erlenmeyerkolben von 25—30 *ccm* gibt man 1—10 *ccm* des Extraktes und füllt mit destilliertem Wasser auf 5 oder 10 *ccm* auf. Dann wird aus einer Mikrobürette mit einer 0,001 n-Lösung von 2,6-Dinitrophenol-indophenol titriert. (Herstellung der letzteren Lösung: 0,29 bis 0,30 *g* des Farbstoffes werden in 700 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit einer Pufferlösung vom p_H-Wert 6,9—7,0 auf 1000 *ccm* aufgefüllt; sie ist nur 2—3 Wochen haltbar.) Die Titration darf nur 1—2 Min. dauern und die Titrierflüssigkeit 2 *ccm* nicht übersteigen. Von der Menge der verbrauchten *ccm* müssen 0,04 *ccm* bei einer Vorlage von 5 *ccm* und 0,08 *ccm* bei einer Vorlage von 10 *ccm* abgezogen werden, damit eine genügend deutliche Färbung entsteht. Die Titration kann an der Luft ausgeführt werden. Da sich die Ascorbinsäure in Gegenwart von Quecksilbersalzen leicht

[1]) Physiol. Biochem. and Anat. of Plants (russ.) Nr. 11, 5 (1935).

zersetzt, muß nach Zusatz der letzteren bis zu ihrer Ausfällung durch Schwefelwasserstoff möglichst rasch gearbeitet werden (10—15 Min.). Die ganze Analyse dauert etwa 1 Stde. Das Resultat zeigte bei genauer Einhaltung der Vorschriften eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der biologischen Bestimmung.

Eine Farbreaktion der Ascorbinsäure geben S. Dietrich und G. Hundhausen[1]) an. Die Reaktion wird genau wie die Legalsche Probe auf Aceton mit Nitroprussidnatriumlösung, konz. Natronlauge und Eisessig angestellt. Die Langesche Ringprobe bewährt sich dabei nicht gut. Man benutzt besser eine zu konz. Nitroprussidnatriumlösung (heiß gesättigte Lösung, auf $^1/_3$ verdünnt) und gibt die Lauge tropfenweise zu, und zwar nur wenige Tropfen, bis eine Rotfärbung auftritt (bedingt durch das Kreatinin). Jetzt setzt man tropfenweise Eisessig hinzu, wobei in Anwesenheit von Ascorbinsäure eine blaue bis blaugrüne Farbe auftritt. Je stärker die Ascorbinsäurekonzentration ist, desto intensiver ist die Blaufärbung. Bei geringen Konzentrationen verschwindet die blaue Farbe in $^1/_2$ 2 Min., besonders schnell aber bei Säureüberschuß.

Potentiometrische Bestimmung von Vitamin C nach E. Becker und J. di Gleria[2]). Für die Bestimmung von Vitamin C in verschiedenen Lebensmitteln geben die Autoren folgendes Verfahren an: 20 *g* Saft oder Fruchtfleisch des zu untersuchenden Objektes werden mit 20 *ccm* einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung in einer 200 *ccm*-Standardflasche gemischt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Mischung läßt man $^1/_2$ Stde. stehen und filtriert danach. 50 *ccm* des Filtrats werden zur Titration benutzt. Der Zusatz von Aluminiumsulfat bringt die Reaktion auf einen p_H-Wert von 4; zugleich wird die vorher trübe Flüssigkeit aufgehellt.

K. Hinsberg und R. Ammon[3]) empfehlen für den chemischen Nachweis der Ascorbinsäure im Urin das 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Durch Fällung des Harns mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung wird eine große Menge von Osazonen ausgefällt. Darunter findet sich auch das Osazon der Ascorbinsäure. Die Trennung des letzteren von den übrigen Osazonen des Harns wird mit Alkohol und Oxalsäureäthylester in der Kälte durchgeführt. Der unlösliche Rückstand wird aus Oxalester umkrystallisiert. Aus eiweiß- und zuckerfreiem Urin läßt sich kein Vitamin-Osazon isolieren, wohl aber wenn auf 10 *l* Harn 100 *mg* Ascorbinsäure zugesetzt werden. Aus ihren Versuchen schließen die Verfasser, daß der normale Harn weniger als 0,3 *mg*-% Ascorbinsäure enthält. Bei Belastungsversuchen kann man das Vitamin C im Harn nachweisen.

Einen Vergleich der gebräuchlichen Methoden der Bestimmung von Vitamin C im Harn und in wäßrigen Lösungen des Vitamins unternahm W. Tschopp[4]). Er gelangte zu folgenden Schluß-

---

[1]) Klin. Wochenschrft. **16**, 222 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Vitaminforsch. **6**, 86 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **288**, 102 (1936). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **244**, 59 (1936).

folgerungen: Nur der ganz frische Harn eignet sich für die Bestimmung von Vitamin C. Beim Stehen des Harns kann durch Oxydation ein Rückgang der Reduktionswerte oder aber auch durch bakterielle Veränderungen ein Anstieg der Reduktionswerte eintreten. Der Harn muß mit Eisessig (8—10 *ccm* Eisessig auf 100 *ccm* Harn) versetzt auf Eis aufbewahrt werden. Die Titration soll spätestens innerhalb 2 Stdn. ausgeführt werden. Um die störende Eigenfarbe des Harns zu beseitigen, kann man ihn mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:5 bis 1:10 verdünnen. Keine der bisher bekannten chemischen Methoden ist spezifisch für Ascorbinsäure. Die jodometrischen Methoden ergeben höhere Reduktionswerte als die Bestimmungen mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol, d. h. außer der Ascorbinsäure werden noch andere Stoffe, wie Cystein, Harnfarbstoff usw. mitbestimmt. Nur nach reichlicher Zufuhr (peroral oder parenteral) von Vitamin C darf man eine Erhöhung der Reduktionswerte des Harnes der Ausscheidung von Ascorbinsäure zuschreiben. Um diese Erhöhung der Reduktionswerte zu ermitteln, titriert man den Urin mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol beim p_H-Wert 2,7 nach A. Jezler und W. Niederberger[1]). Da das Vitamin C normalerweise, also bei gewöhnlicher Kost, im Harn nicht vorkommt, dürfen die Reduktionswerte nur bei Belastungsversuchen auf Ascorbinsäure umgerechnet werden. Die Methoden nach K. Wachholder mit Formaldehydzusatz und nach Marie van Eekelen mit Quecksilberacetatfällung und nachheriger Reduktion mit Schwefelwasserstoff sind in der klinischen Praxis unbrauchbar. Mit reinen Lösungen von Vitamin C bekommt man zum Teil genaue Resultate, im Harn aber werden die Verhältnisse ganz unübersichtlich.

R. R. Musulin und C. G. King[2]) empfehlen die Benutzung der Metaphosphorsäure bei der Extraktion von Vitamin C aus Geweben. Das zu untersuchende Gewebsmaterial soll vor der Verarbeitung mit Metaphosphorsäure übergossen werden. Flüssigkeiten wie Harn, Milch und Säfte (Früchte, Gemüse) können direkt mit der Säure vermischt werden, und zwar mit einem Gemisch aus Metaphosphorsäure und Essig- oder Trichloressigsäure. Dies Gemisch soll so hergestellt werden, daß die erstere Säure etwa 2%, die letztere 4—8% ausmacht. Bei der Verarbeitung von tierischem Gewebe, wie z. B. Tumoren ist es vorteilhaft, das Organstück bis zur Analyse in trockenem Eis einfrieren zu lassen. Das pulverisierte gefrorene Material wird darauf mit Metaphosphorsäure oder mit Metaphosphorsäure und Trichloressigsäure extrahiert. I. Abelin.

Über die Bestimmung von Vitamin A und von Vitamin C macht L. K. Wolff[3]) folgende Angaben.

Bestimmung von Vitamin A im Blut: Da das Vitamin A in den Erythrocyten nicht vorhanden ist, wird nur das Serum benutzt. Das Serum wird mit Kalilauge gemischt und im Wasserbad erhitzt. Dann setzt man Alkohol hinzu und schüttelt mit peroxydfreiem Äther aus.

[1]) Klin. Wochenschrft. **15**, 710 (1936). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 409 (1936). — [3]) Schweiz. med. Wochenschrft. **66**, 979 (1936).

Der Äther wird nach Waschen mit Lauge und Wasser mit Natriumsulfat siccum getrocknet, eingeengt, colorimetriert und abdestilliert. Der Rückstand wird in 0,2 *ccm* Chloroform aufgenommen. Dann fügt man einen Tropfen Essigsäure-Anhydrid und 2 *ccm* einer gesättigten Lösung von AntimonIII-chlorid in Chloroform hinzu und mißt die blaue Farbe im Lovibondschen Colorimeter. Die Intensität der Blaufärbung hängt vom Vitamin A und den im Serum vorhandenen Carotinoiden ab. Die durch die Carotinoide bei der Reaktion mit AntimonIII-chlorid [F. H. Carr und E. A. Price[1])] entstandene blaue Farbe kann aus der zuerst gemessenen Gelbfärbung berechnet werden. Der Vitamin-A-Gehalt wird ermittelt, indem man diesen Wert vom Gesamtwert an Blau abzieht.

Bestimmung von Vitamin C im Blut, Liquor cerebrospinalis, Harn, in anderen Körperflüssigkeiten, Organen und Nahrungsmitteln. Der Verfasser verwendet die Titrationsmethode von J. Tillmans und L. J. Harris[2]), wobei noch vorher andere reduzierende Stoffe mit Quecksilberacetat gefällt werden und das reversibel oxydierte Vitamin C reduziert wird. I. Abelin.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Blausäure. Zum chemisch-toxikologischen Nachweis der Blausäure schreibt Pl. R. Orella[3]), daß auch der Nachweis der kleinsten, durch den Magen oder die Atemwege eingenommenen Mengen gelingt, und er empfiehlt dazu das von L. Chelle[4]) vorgeschlagene und von Orella etwas modifizierte Verfahren. Zur Bindung der Blausäure ist ammoniakalische Silberlösung allen anderen Mitteln, auch Lauge, überlegen. Orella konnte die von G. Sensi und M. Revello[5]) beobachtete Bildung von Blausäure bei Fäulnis, sowie bei der Einwirkung von Chromschwefelsäure auf Proteine nicht beobachten. Dagegen bestätigt J. A. Klaassen[6]) die von L. Chelle behauptete Umsetzung von Blausäure zu Rhodanwasserstoffsäure im Körper und nach dem Tode und ebenso die von E. Kohn-Abrest behauptete Bildung von Rhodanverbindungen aus Barbitursäurederivaten. Ein etwas erhöhter Gehalt an Rhodanverbindungen in Organen kann daher nicht zur sicheren Feststellung von Blausäurevergiftungen dienen. Auch Bakterien (Bact. Pyocyaneum) bilden nachweisbare Mengen von Blausäure.

Klaassen gibt auch noch eine kritische Besprechung der bekannten Nachweis-, Bestimmungs- und Abscheidungsmethoden für Blausäure. Nach seiner Ansicht gelingt die Abscheidung am besten durch Destillation aus borsaurer Lösung; die Verluste durch Verseifung betragen

[1]) Vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **97**, 462 (1934). — [2]) Vgl. hierzu L. J. Harris, Biochem. Journ. **27**, 303 (1933). — [3]) Rev. Fac. Cienc. quim., La Plata **9**, 93 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3822 (1935) und Anal. Farmac. Bioquim. **6**, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3804 (1935). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **67**, 319 (1925/26). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 414 (1927). — [6]) Pharm. Weekbl. **69**, 655 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1483 (1932).

dabei 3%. Bei kleinen Mengen Blausäure erhält man aus sehr kleinen Flüssigkeitsmengen (1—2 *ccm*) bei rein wäßrigen Lösungen durch wiederholte Destillation 68—75% und beim Austreiben durch einen Luftstrom etwa 86%. Für die Destillation, die bei Blut oder Gewebeteilen anzuwenden ist, beschreibt Klaassen einen besonderen Apparat und macht darauf aufmerksam, daß reduzierende Zucker, besonders Glucose, die Blausäure binden.

Mit Hilfe von Natriumpikratpapier, welches nach den Vorschriften von Guignard hergestellt ist, läßt sich nach den Angaben von M. T. François und N. Laffitte[1]) Blausäure noch in Mengen bis herab zu 2×10^{-6} nachweisen. Die auftretenden Färbungen des Papiers kann man zur quantitativen Bestimmung der Blausäure durch Vergleich mit den durch Lösungen bekannten Gehalts verursachten Färbungen benutzen. Bei dieser Reaktion stören Salzsäure und Schwefelsäure sowie Stärke, Äthylalkohol und Ricinusöl nicht, dagegen aber Kalilauge und Ammoniak. François und Laffitte geben auch an, daß Blausäure vom Herzen zurückgehalten wird. W. Dehio.

[1]) Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 1088 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1395 (1936).

Die Grenzen der Titrationsanalyse.

(Über die Anwendung eines neuen Mikro-Titrations-Apparates.)

Von

Dr. M. Ott, Darmstadt.

Aus dem Laboratorium für Sonderuntersuchungen der Landw. Versuchsstation Darmstadt (Direktor: Dozent Dr. L. Schmitt).

[Eingegangen am 22. Mai 1938.]

Die Entwicklung der chemischen Analytik ist durch zwei praktische Forderungen wesentlich bestimmt worden: In kürzester Zeit große Reihen von Analysen zu bewältigen und die genaue Erfassung geringster Substanzmengen zu gewährleisten. Man darf fast sagen, daß bei dieser Entwicklung die Gewichtsanalyse bereits auf der Strecke geblieben ist; denn es gibt tatsächlich heute nur noch wenige gravimetrische Bestimmungen, die nicht durch maßanalytische, colorimetrische oder andere moderne Schnellmethoden ersetzt werden können. Angesichts des Siegeszuges der Colorimetrie und der Photometrie, die nunmehr durch die Photozellen sich ein schlechthin vollendetes Hilfsmittel zu schaffen im Begriff sind, könnte man geneigt sein, der Maßanalyse ein ähnliches Schicksal zu prophezeien. Es wird auch sicher möglich sein, mit der Zeit viele, oft gebrauchte maßanalytische Bestimmungen durch colorimetrische oder photometrische zu ersetzen; aber zum wenigsten für Forschungsarbeiten wird die Maßanalyse unentbehrlich bleiben. Es kommt aber heute darauf an, durch Benutzung der neuesten optischen und elektrischen Hilfsmittel ihr Anwendungsgebiet zu vergrößern und ihre Genauigkeit zu erhöhen.

Die Grenzen der Maßanalyse sind heute einerseits durch die mit zunehmender Verdünnung einsetzende „Verwaschung" des Farbumschlags der reagierenden Komponenten und andererseits durch die Gegenwart von Trübstoffen und Eigenfärbungen — insbesondere bei physiologischen Flüssigkeiten — bedingt.

Der Biochemiker, der beispielsweise darangeht, die Zusammensetzung ganz geringer Mengen eines extrahierten Fettes durch die Verseifungszahl zu ermitteln oder eine mikro-biologische Oxydation jodometrisch zu erfassen, wird sich vor die schwer zu beantwortende Frage gestellt sehen, ob er mit der gebräuchlichen Maßlösung durch den allzu geringen Verbrauch oder bei größerer Verdünnung der Maßlösung durch den nun unsicheren Endpunkt den größeren Fehler riskiert. Seine Ent-

scheidung wird auf alle Fälle ein wenig befriedigendes Kompromiß sein. Ähnliches gilt für die Analyse trüber und gefärbter physiologischer Flüssigkeiten, deren Trüb- oder Farbstoffe auf die übliche Weise nicht entfernt werden können oder dürfen. Die Titrationsanalyse muß also heute in der Weise durch optische und auch durch elektrische Hilfsmittel vervollkommnet werden, daß neben einem gut ablesbaren, nicht zu geringen Verbrauch ein sicherer Endpunkt erreicht wird unter Ausschaltung von Trübungen und unter Ausgleich von Eigenfärbungen.

Abb. 5.

Auf Grund mehrjähriger Erfahrungen gelang es nunmehr, durch Kombination bereits vorhandener optischer und anderer Hilfsmittel einen Apparat zu konstruieren, der diese Forderungen weitmöglichst erfüllt. Er wird von der Firma Hellige (Freiburg i. Br.) nach Angaben des Verfassers als „Mikro-Titrations-Komparator" hergestellt (siehe Abb. 5). Der Hauptbestandteil des Apparates ist ein gewöhnlicher Komparator, dessen Küvetten Schichttiefen von 13 und 40 *mm* und einen Inhalt von etwa 10—100 *ccm* haben. Um bei jeder Tageszeit, unabhängig von Tageslicht und Raumbeleuchtung, arbeiten und zugleich selbst starke Trübungen ausschalten zu können, ist hinter dem Komparator eine künstliche Lichtquelle angebracht, die ein angenehmes, nicht zu helles, tageslichtähnliches Licht liefert. Durch die Anwendung des Komparator-Prinzips wird jede nicht allzutiefe Eigenfarbe der zu analysierenden Lösung ausgeglichen. Vor die linke Küvette wird nun durch eine Farbscheibe der Endpunkt der Titration, wie er sich wunsch- oder erfahrungsgemäß ergeben soll, vorgelegt. Jetzt kann jeweils genau bis zu einem bestimmten Punkt titriert werden. Mit einer Blindlösung kann ein Blindwert dazu ermittelt werden. Um die Titration noch zu erleichtern, ist der Apparat mit einem automatischen Kleinrührer versehen, der sich an einem beweglichen Arm befindet. So kann sich die ganze Aufmerksamkeit des Arbeitenden auf die Erreichung des Endpunktes konzentrieren. Da vielfach bei Eigenfärbungen der durch die Titration

zu erreichende Farbton stark abgeschwächt und dadurch die Genauigkeit herabgesetzt wird, ist am Okular eine bewegliche Farbskala angebracht, die es ermöglicht, die beiden Küvettenfelder gemeinsam durch dasjenige Farbfilter zu betrachten, das den Endpunkt am schärfsten wiedergibt. Auch kann man dadurch je nach der Wahl des Farbfilters auf Gleichheit des Farbtons oder der Lichtintensität titrieren. Als Bürette wird eine Feinbürette gewählt, die für den gewünschten Zweck am geeignetsten ist. Es empfiehlt sich, um schnell arbeiten zu können, die Küvetten nach jeder Bestimmung mit einem kleinen Glasheber zu entleeren, weil man dann den Rührer in seiner Stellung belassen kann.

Prinzipiell kann bei dieser Art der Maßanalyse für jeden Spezialzweck die geeignete Farbscheibe zur Endpunkteinstellung hergestellt werden. Selbstverständlich können auch die bisher dem Hellige-Komparator beigegebenen Scheiben zur p_H-Bestimmung und die zu allen möglichen colorimetrischen Methoden gelieferten Farbscheiben dazu verwendet werden.

Aus dem Gesagten erhellt, daß der neue Apparat das Gebiet der Maßanalyse ganz erheblich erweitert und sie eigentlich erst für Mikrobestimmungen ganz allgemein verwendbar macht. Eine Grenze findet die Methode vielleicht nur in den Fällen, wo die Eigenfarbe der zu analysierenden Lösung während der Titration wie ein Indikator selbst umschlägt. Aber auch diese Schwierigkeit kann durch die Benutzung der Vergleichsküvette wohl meist behoben werden. Die Anwendbarkeit des Apparates wird noch dadurch vergrößert, daß er wie der gewöhnliche Hellige-Komparator auch zu colorimetrischen Bestimmungen benutzt werden kann.

Eine Spezialausführung des Apparates zur Bestimmung des Vitamins C ist das „Hellige-Vitaminometer".

Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R.

I. Teil.

Die Grundlagen.

Aus dem Forschungslaboratorium der vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. Tungsram, Ujpest.

Von

Theodor Millner.

[Eingegangen am 26. März 1938.]

Unter den organischen Farbstoffen[1]), die mit Aluminium-Ionen intensiv gefärbte Reaktionsprodukte — sogenannte Farblacke — bilden,

[1]) E. Eegriwe, diese Ztschrift. **76**, 438 (1929). — F. Alten, H. Weiland, K. Knippenberg, diese Ztschrift. **96**, 91 (1934).

nimmt der zuerst von E. Eegriwe[1]) empfohlene Farbstoff Eriochromcyanin-R eine hervorragende Stellung ein. Trotz der nicht sehr hohen Spezifität [u. a. geben auch Eisen und Beryllium eine ähnliche Färbung[1]),[2])] machen die große Empfindlichkeit (0,5 γ Al in 1 *ccm*) und die leichte Durchführbarkeit dieser Reaktion den Farbstoff Eriochromcyanin-R doch zu einem äußerst wertvollen qualitativen Aluminiumreagens. Die ausreichende Wasserlöslichkeit seines Farblackes und die Beständigkeit der dem Beerschen Gesetz gehorchenden Färbung ermöglichen weiterhin eine colorimetrische Bestimmung des Aluminiums mittels des Eriochromcyanin-R, wie es von F. Alten[3]) und seinen Mitarbeitern für Aluminiummengen von 5—100 γ zuerst beschrieben worden ist.

Bei der im II. Teil dieser Arbeit[4]) durchgeführten Ausarbeitung einer colorimetrischen Aluminiumbestimmungsmethode mittels Eriochromcyanin-R für kleinste Aluminiummengen bis zur unteren Grenze von 1,0 γ Al herab zeigten sich Gesetzmäßigkeiten, die eine nähere Aufklärung der meist stark empirischen Zusammenhänge solcher colorimetrischer Bestimmungsmethoden ermöglichen.

Das Beobachtungsmaterial.

Mischt man in einem Meßkolben von 25 *ccm* Inhalt die mit Hilfe von Mikrobüretten abgemessenen Flüssigkeitsmengen von 2,00 *ccm* einer Aluminiumchloridlösung (0,04475 *g* $AlCl_3 . 6\,H_2O$/Liter) und 1,25 *ccm* einer mindestens 3 Wochen alten, dunkel aufbewahrten Farbstofflösung (1,000 *g* Eriochromcyanin-R/Liter) mit 2 Tropfen 2 n-Salzsäure und gibt zu der sauren gelben Lösung — in der also 10 γ Al und 1250 γ Eriochromcyanin-R enthalten sind — vorsichtig tropfenweise 2 n-Natronlauge bis zum Auftreten einer blaßgrauen Färbung hinzu und darüber hinaus noch 1 Tropfen 2 n-Natronlauge, dann schlägt die Farbe der nunmehr alkalischen Lösung in Blaulila um. Gibt man nun tropfenweise 0,2 n-Essigsäure hinzu, bis eben eine blaßgelbe Farbe erreicht ist, so erhält man eine möglichst wenig Natriumacetat und einen nur geringen Essigsäureüberschuß enthaltende, klare Lösung, in der bei Zugabe von 15 *ccm* Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung vom p_H-Wert 5,4 [14,02 *g* $CH_3 . COONa . 3\,H_2O$ und 1,74 *g* $CH_3 . COOH$ im Liter[5])] und darauffolgender Auffüllung auf 25 *ccm* eine mit der Zeit sich verstärkende Violettfärbung entsteht, die sich erst nach etwa 20 Stdn. nicht weiter verändert.

---

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929). — [2]) E. Eegriwe, diese Ztschrft. **108**, 268 (1937). — [3]) F. Alten, H. Weiland, K. Knippenberg, diese Ztschrft. **96**, 91 (1934). — F. Alten, B. Wandrowski, E. Hille, Angew. Chem. **48**, 273 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 130 (1936). — [4]) T. Millner und F. Kúnos, diese Ztschrft. **113**, 102 (1938). — [5]) E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Flüssigkeiten, S. 309 (1928).

Wenn man so einerseits eine Reihe von stabilen Farblacklösungen herstellt, die neben dem konstanten Aluminiumgehalt von 10 γ Al eine von 50 γ bis 2000 γ ansteigende Eriochromcyanin-R-Menge enthalten, andererseits eine entsprechende Reihe aluminiumfreier, aber mit denselben Farbstoffmengen versetzter Farbstofflösungen bereitet, so erhält man eine Reihe dunkler gefärbter Farblacklösungen, in denen der Farblack und der etwaige Farbstoffüberschuß sich unter denselben Bedingungen (Natriumacetat-Essigsäure-Puffer, p_H-Wert von 5,4 usw.) befindet wie der Farbstoff in der heller gefärbten Reihe der Farbstofflösungen.

Mißt man die Extinktionen der einzelnen Farblack- und Farbstofflösungen nicht wie oft üblich gegeneinander, sondern gegen reines Wasser im Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss mit Farbfilter S 53 und in der 1,00 *cm*-Küvette, so findet man den in Tabelle I und in Abb. 6 (S. 86) wiedergegebenen typischen Gang der gut reproduzierbaren Zahlenwerte.

Tabelle I.

Eriochromcyanin-R		E_F Extinktionen der Farbstofflösungen	E^0 Extinktionen der Farblacklösungen	E^0-E_F	Bemerkungen.
γ	gemessen in 50 γ-Einheiten	ohne Al	mit 10 γ Al		Die Extinktionen E_F und E^0 sind durch $-\log_{10}\frac{I}{I_0} = E$ bestimmt und wurden mit der 1 *cm*-Küvette erhalten, können also auch als $\varkappa_F$ und $\varkappa^0$ (d. h. als Extinktionskoeffizienten) bezeichnet werden.
50	1	0,013	0,078	—	
150	3	0,024	0,250	—	
250	5	0,038	0,478	—	
350	7	0,050	0,630	—	
450	9	0,067	0,773	—	
600	12	0,090	0,922	—	
750	15	0,110	0,960	—	
1000	20	0,125	1,027	$0,90_2$	
1250	25	0,140	1,030	$0,89_0$	
1500	30	0,170	1,095	$0,92_5$	
1750	35	0,190	1,126	$0,93_6$	

Deutung der Versuchsergebnisse.

Es ist aus Abb. 6 (S. 86) ersichtlich, daß die Extinktionswerte der Farblacklösungen bei kleinen Farbstoffmengen steil, bei größeren aber nur allmählich mit der Farbstoffmenge anwachsen. Die E^0-Kurve beginnt als steile Gerade und geht durch eine Übergangsstrecke in eine flach verlaufende Gerade über. Dieser flachere Teil verläuft parallel mit der E_F-Geraden der Farbstofflösungen [siehe (E^0-E_F)-Werte der Tabelle I].

Man kann dieses Verhalten quantitativ deuten, wenn man annimmt, daß bei der Farblackbildung eine gegebene Aluminiummenge nur eine

ganz bestimmte „äquivalente" Eriochromcyanin-R-Menge fest bindet und ein etwaiger Farbstoffüberschuß unbeeinflußt übrigbleibt. Dann dienen in denjenigen Farblacklösungen, in denen diese Äquivalenz noch nicht erreicht ist, in denen also ein Aluminiumüberschuß herrscht, die steigenden Farbstoffmengen praktisch gänzlich zur Bildung steigender Mengen des intensiv gefärbten Farblackes, d. h. die E^0-Kurve steigt in diesem Gebiet steil an. Würde das Gleichgewicht zwischen Farbstoff und Farblack in der Lösung weitgehend nach der Seite des Farblackes verschoben sein, so könnte man scharf bis zur Erreichung der Äquivalenz eine ungestörte Farblackbildung beobachten: die E^0-Kurve würde von O aus als steile Gerade den in der Abb. 6 eingezeichneten Knickpunkt A erreichen. Bei noch größeren Farbstoffmengen würde dann immer nur dieselbe Farb-

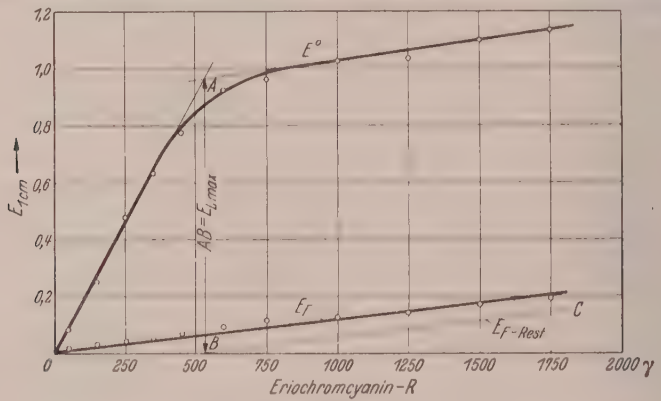


Abb. 6. Siehe Tab. I (S. 85).

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 10 γ; Eriochromcyanin-R: 50–1750 γ; Puffergemisch: 15*ccm*; p_H-Wert: 5,4; Küvettenlänge: 1,0*cm*; Farbfilter: S 53.

stoffmenge gebunden, dieselbe Farblackmenge gebildet werden, und der Farbstoffüberschuß (Farbstoffrest) würde nur in demselben Maße eine weitere Farbvertiefung verursachen, als sich die Farbe einer reinen Farbstofflösung mit wachsenden Farbstoffmengen verstärkt: von dem Knickpunkt A beginnend würde also die E^0-Kurve mit der geringeren Neigung der reinen Farbstoffkurve E_F weitersteigen.

Bis zum Punkt A würde also die Gesamtextinktion E^0 identisch sein mit der Extinktion E_L der steigenden Farblackmengen. Vom Punkt A beginnend würde sich die Gesamtextinktion aus zwei voneinander unabhängigen Teilextinktionen nach

$$E^0 = (E_{L\,max})_{konst} + E_{F\text{-}Rest}$$

zusammensetzen: wobei $E_{L\,max}$ den konstanten Extinktionsanteil, der dem aus der Gesamtaluminium-Menge gebildeten Farblackanteil entspricht, und $E_{F\text{-}Rest}$ den veränderlichen Extinktionsanteil des die Äquivalenz über-

schreitenden Farbstoffrestes bedeuten. Daraus und aus der Tatsache, daß die verdünnten Lösungen des Farbstoffes Eriochromcyanin-R dem Beerschen Gesetze gehorchen, würde folgen, daß die überäquivalenten Kurventeile der E^0- und E_F-Kurven geradlinig und parallel verlaufen müssen.

Da die Meßwerte nicht nur des angeführten Beispiels, sondern auch die eines großen Versuchsmaterials diese Folgerung bestätigen, gewinnt die Annahme einer konstanten Farblackzusammensetzung sehr an Wahrscheinlichkeit.

Von den durch Meßreihen bestimmten E^0-Kurven kann man die Verhältniszahl der farblackbildenden Aluminium- und Farbstoffmengen nicht direkt entnehmen. Die experimentellen E^0-Kurven verlaufen nämlich in der Nähe des Äquivalenzpunktes nicht durch den Schnittpunkt A der beiden gradlinigen Kurventeile, sondern zeigen — wahrscheinlich durch Zutagetreten von Hydrolysen- und Dissoziationsgleichgewichten — eine abgerundete Übergangsstrecke. Bestimmt man aber gemäß Abb. 6 (S. 86) bei einer experimentellen E^0-Kurve den Schnittpunkt A graphisch und sucht den dazugehörigen Abszissenwert B auf, so findet man diejenige maximale äquivalente Eriochromcyanin-R-Menge, die durch die anwesende Aluminiummenge bei der Farblackbildung im Falle vollständiger Sättigung gebunden wird.

Im angeführten Beispiel entfallen auf 10 γ Aluminium 520 γ Eriochromcyanin-R. Tabelle II enthält eine größere Zahl der in dieser Weise bestimmten Äquivalentzahlen.

Tabelle II.

In den Farblackreihen verwendete Al-Mengen γ	Graphisch bestimmte äquivalente Mengen Eriochromcyanin-R γ	Graphisch bestimmte Werte von E_{Lmax}	Im Farblack auf 1 γ Al entfallende Eriochromcyanin-R-Menge γ
8	440	0,780	55,0
10	510	0,910	51,0
10	525	0,930	52,5
10	505	0,950	50,5
10	501	0,970	50,1
10	520	0,960	52,0
12	560	1,145	46,7
15	720	1,400	48,0
		im Mittel:	50,7

$$\frac{1 \text{ Mol. Eriochromcyanin-R}}{^1/_3 \text{ Al}} = \frac{470}{9} = 52{,}2.$$

Stellt man der experimentell gefundenen Verhältniszahl 50,7 diejenige theoretische Verhältniszahl $\frac{1 \text{ Mol. Eriochromcyanin-R}}{^1/_3 \text{ Al}} = 52{,}2$ gegenüber (siehe auch Abb. 7), die von der Annahme ausgeht, daß unter den angeführten Versuchsbedingungen im Eriochromcyanin-R-Aluminium-Farblack je ein Aluminiumatom an drei Farbstoffmoleküle gebunden ist, so sieht man aus der recht guten Übereinstimmung beider Zahlen, daß dieser Farblack eine stöchiometrisch einfach gebaute Verbindung darstellt, in der alle Aluminiumvalenzen durch Farbstoffmoleküle besetzt sind.

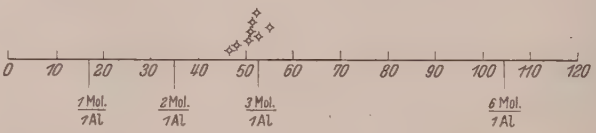
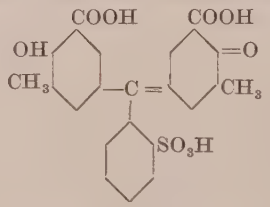


Abb. 7. Siehe Tab. II (S. 87).

Bei der Berechnung des Molgewichtes von Eriochromcyanin-R benutzten wir die von E. Eegriwe[1]) mitgeteilte Formel des Farbstoffes:



Eine weitere Aufklärung der chemischen Natur des Farblackes gewinnt man, wenn man den Gang der Extinktionswerte ein und derselben Farbstoffmenge in Abhängigkeit von steigenden Aluminiummengen bestimmt. Nach den bisherigen Ausführungen sollte man erwarten, daß die Farblack-Extinktionskurve in diesem Fall bis zur Erreichung der Äquivalenz annähernd linear ansteigt, im Äquivalenzpunkt denselben Wert erreicht wie die äquivalente Aluminiummenge im Fall ansteigender Farbstoffmengen bei der Äquivalenz tatsächlich (nicht graphisch bestimmt!) erreichen würde und von diesem Punkt an sich mit Weitersteigen der Aluminiummengen nicht mehr verändert, so wie dies in Abb. 8a (S. 90) (obere Kurve) durch die gestrichelte waagerechte Linie angedeutet ist. Eine mit steigenden Aluminiummengen aufgenommene Extinktionskurve verhält sich aber in der Tat wesentlich anders.

Mißt man nach 20stündigem Stehenlassen die Extinktionswerte einer Farblackserie, die genau nach den oben (S. 84) gegebenen Vorschriften, aber mit der konstanten Farbstoffmenge von 400 γ Eriochrom-

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 439 (1929).

cyanin-R (äquivalent der Aluminiummenge von 7,65 γ) und mit steigenden Aluminiummengen bereitet wurde, sowie außerdem die Extinktionswerte einer normalen Farblackserie mit einer konstanten Aluminiummenge, z. B. von 8,0 γ Al (statt der genau äquivalenten Menge von 7,65 γ Al) und steigendem Farbstoffgehalt ebenfalls gemäß den oben (S. 84) gegebenen Vorschriften, so kommt man zu den in Tabelle III zusammengestellten und in Abb. 8 (S. 90) veranschaulichten Zahlenwerten.

Tabelle III.

Steigende Al-Menge		Steigende Farbstoffmenge				Gesamtvolumen: 25 *ccm*. Puffergemisch: 15 *ccm*. p_H-Wert: 5,4. Kuvettenlänge 1 *cm*. Farbfilter: S 53. 400 γ Eriochromcyanin-R entsprechen 7,65 γ Al. 8 γ Al entsprechen 418 γ Eriochromcyanin-R.
Eriochromcyanin-R 400 γ		Aluminium 8 γ				
Aluminium in γ-Einheiten	E^0	Eriochromcyanin-R in γ-Einheiten	Eriochromcyanin-R in 50 γ-Einheiten	E^0	E_F ohne Al	
0	0,065	50	1	0,080	0,017	
1	0,115	150	3	0,245	0,032	
3	0,275	250	5	0,435	0,047	
5	0,415	350	7	0,585	0,062	
7	0,553	450	9	0,670	0,078	
9	0,650	600	12	0,730	0,093	
12	0,770	750	15	0,780	0,108	
15	0,838	1000	20	0,845	0,127	
20	0,902	1250	25	0,867	0,150	
25	0,960	1500	30	0,880	0,178	
30	0,980	—	—	—	—	
35	0,970	—	—	—	—	

Nach der unteren E^0-Kurve der Abb. 8b (S. 90) entspricht in dem Äquivalenzpunkt einer Aluminiummenge von 7,65 γ der Extinktionswert $\sim 0{,}63$. Man sieht nun, daß die zu 400 γ Eriochromcyanin-R gehörigen Werte der oberen E^0-Kurve (Abb. 8a, S. 90) auch nach Erreichung der Äquivalenz (7,65 γ Al) weitersteigen. Die Farbe des Farblackes, dessen Menge nach der bisherigen Auffassung nicht mehr weiter zunehmen dürfte, verstärkt sich mit zunehmendem Aluminiumüberschuß weiter, bis sie sich, nach Erreichung der dreifachen Aluminiumäquivalenz, bei einem wesentlich höheren E^0-Wert (0,97), als die einfache Äquivalentextinktion (0,61), nicht weiter verändert.

Dasselbe konnte an Hand eines größeren Versuchsmateriales beobachtet werden. Außerdem hat es sich gezeigt, daß die E^0-Kurve solcher

Versuchsreihen mit Aluminiumüberschuß augenscheinlich in vier gradlinige, nacheinander flacher und flacher verlaufende Kurventeile zerfällt, derart, wie dies bei der oberen E^0-Kurve (Abb. 8a, S. 90) durch Verlängerung der einzelnen Kurventeile über ihre Schnittpunkte hinaus gut sichtbar gemacht worden ist.

Nimmt man an, daß im Eriochromcyanin-R-Aluminiumfarblack von den drei Farbstoffmolekülen, die im Höchstfall an je ein Aluminium-Atom gebunden werden, das erste am stärksten und mit größter Farb-

Abb. 8a.

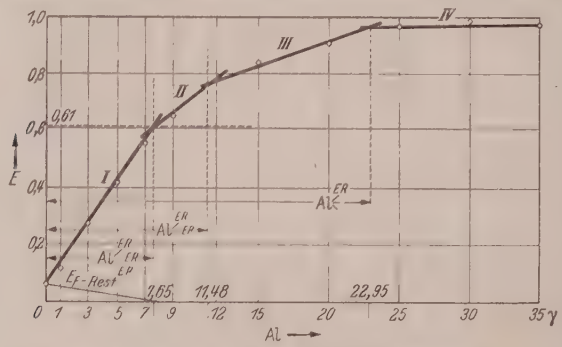


Abb. 8b

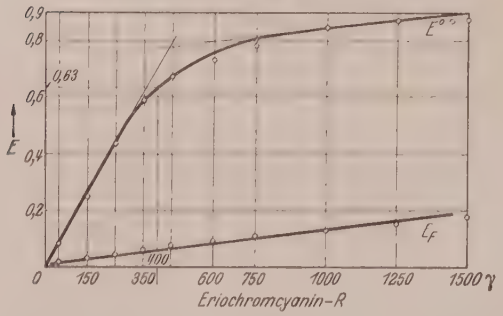


Abb. 8a und b. Siehe Tab. III (S. 89).
a: 400 γ Eriochromcyanin-R; b: 8 γ Aluminium.

vertiefung gebunden wird, das zweite mittelstark mit mittlerer Farbvertiefung und das dritte am schwächsten, mit der geringsten Farbveränderung, so kann man das Zustandekommen einer solchen vierteiligen E^0-Kurve zwanglos erklären. Es würde sich nämlich in diesem Fall bis zur Erreichung der Äquivalenz I ($=7{,}65\ \gamma$ Al) — also entlang dem Kurventeil I — überwiegend der Verbindungstyp Al — $(ER)_3$ bilden; bis zur Erreichung der Äquivalenz II ($=1{,}5 \times 7{,}65 = 11{,}48\ \gamma$ Al) — also entlang dem Kurventeil II — die intensiver gefärbte Farblackverbindung — Al — $(ER)_2$; bis zur Erreichung der Äquivalenz III ($=3 \times 7{,}65 = 22{,}95\gamma$ Al) — also entlang dem Kurventeil III — würde hingegen die gesamte

Farbstoffmenge in die am stärksten gefärbte Verbindungsart — Al — (ER) übergehen. Bei hinreichender Stabilität dieser Verbindungsart würde sich dann durch noch größere Aluminiummengen der E^0-Wert der Farblacklösungen nicht mehr ändern.

Alle bisher ausgeführten Messungen scheinen diese Auffassung zu bestätigen. Die Genauigkeit der Meßwerte ist aber nicht ausreichend, um zwischen dieser Annahme einer dreifach abgestuften Verbindungsbildung und der Annahme eines stetigen Absorptionsgleichgewichtes sicher entscheiden zu können. Sehr zugunsten der stufenweisen Absättigung der Aluminiumvalenzen spricht aber der Umstand, daß das Konstantwerden der E^0-Werte bei der dreifachen Aluminiumäquivalenz in jedem Versuch mit Sicherheit beobachtet wurde.

Von einer Verfeinerung ähnlicher colorimetrisch-mikroanalytischer Studien ist nicht nur eine weitere Aufklärung über die chemische Natur der Aluminiumfarblacke, sondern auch die Erforschung der Bindungsart anderer, aus irgendeinem Farbstoff und irgendeinem farblosen Träger aufgebauter chemischer (biochemischer) Systeme zu erhoffen.

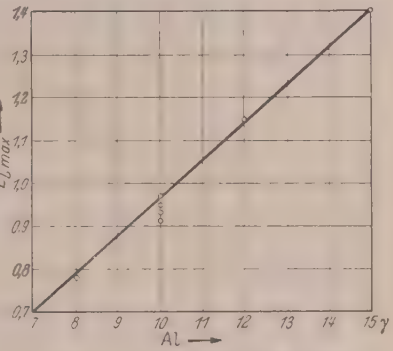


Abb. 9. Siehe Tab. II (S. 87).

Dies sind aber nur Aussichten. Zu den Grundlagen einer colorimetrischen Aluminiumbestimmungsmethode mit Eriochromcyanin-R tragen diese Versuche mit Aluminiumüberschuß dadurch bei, daß sie die Grundannahme einer konstanten (stöchiometrischen) Farblackzusammensetzung im Farbstoffüberschußgebiet unterstützen, im Aluminiumüberschußgebiet aber auf eine abgestufte Zusammensetzungs- und Farbänderung des Farblackes hinweisen.

Dadurch wird das eingangs von dem Zustandekommen der E^0-Kurve einer Versuchsreihe mit Farbstoffüberschuß entwickelte Bild insofern berührt, als der Farblack-Ast einer solchen E^0-Kurve exakt nicht mehr als eine einheitliche Gerade betrachtet werden darf, sondern als eine aus drei Teilen zusammengesetzte Linie angesehen werden muß. Doch weicht der Verlauf der Farblack-Äste praktisch bestimmter E^0-Kurven — wie dies auch in Abb. 6 (S. 86) zu erkennen ist — von dem einer Geraden nicht merklich ab und verleitet so dazu, für eine colorimetrische Aluminiumbestimmungsmethode die Farblack-Äquivalentextinktionen E_{Lmax} heranzuziehen, welche allein von den stöchiometrisch vollständig in Al — $(ER)_3$-Farblack verwandelten Aluminiummengen stammen, also mit diesen in linearem Zusammenhange stehen müssen. Abb. 9 scheint die

Brauchbarkeit einer solchen Methode — wenigstens innerhalb der angedeuteten Grenzen — zu bestätigen. Doch stehen dieser Methode außer der nur angenäherten Geradlinigkeit des Farblack-Astes zwei Umstände im Wege. Einerseits reicht nämlich die Übergangszone der E^0-Kurven bei Aluminiummengen unterhalb 8 γ schon viel zu stark in die Nähe des Anfangspunktes hinab. Dadurch beginnen solche E^0-Kurven mit einer geringeren Neigung als ein ungestörter Farblack-Ast, geben also falsche E_{Lmax}-Werte. Andererseits würde es auch sehr unzweckmäßig und mühsam sein, jede zu bestimmende Aluminiummenge in etwa 10—12 Teile zu teilen und wegen einer einzigen Bestimmung eine ganze Meßreihe auszuführen.

Entwicklung der praktischen Bestimmungsmethode.

Die Gesetzmäßigkeiten, die das Zustandekommen einer E^0-Kurve im Fall konstanter Farblackzusammensetzung beherrschen, bieten aber auch die Möglichkeit für die Entwicklung einer exakten und gut realisierbaren colorimetrischen Bestimmungsmethode.

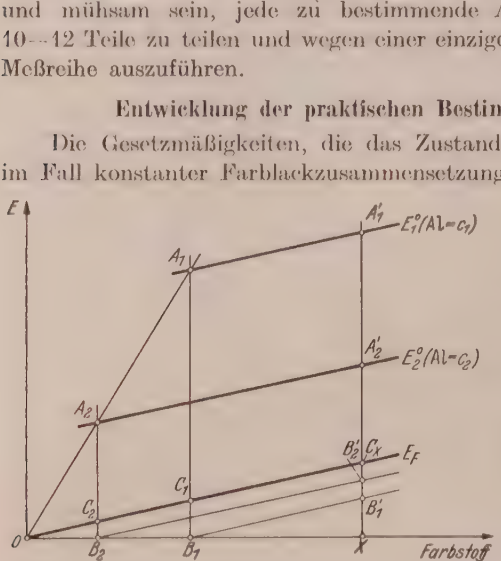


Abb. 10.

Zeichnet man zwei E^0-Kurven, von denen die eine einer Meßreihe mit größerem Aluminiumgehalt (c_1), die andere einer Meßreihe mit geringerem Aluminiumgehalt (c_2) entspricht, in dasselbe Koordinatennetz (siehe Abbildung 10) ein, so kann bewiesen werden, daß die konstanten Differenzen zwischen der E_F-Kurve und den dazu parallelen Ästen der E^0-Kurven in demselben Verhältnis zueinander stehen wie die zwei Äquivalentextinktionen und dadurch auch in demselben Verhältnis, wie die zwei Aluminiummengen. Da einerseits OA_2B_2 und OA_1B_1, andererseits OC_2B_2 und OC_1B_1 einander ähnliche rechtwinklige Dreiecke sind, gelten die Gleichungen

$$\frac{A_1B_1}{A_2B_2} = \frac{OB_1}{OB_2} \text{ und } \frac{C_1B_1}{C_2B_2} = \frac{OB_1}{OB_2}$$

und demzufolge

$$\frac{A_1B_1}{A_2B_2} = \frac{C_1B_1}{C_2B_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Da im allgemeinen, wenn

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d}, \text{ dann } \frac{a}{b} = \frac{a-c}{b-d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

ist, folgt aus Gleichung (1):

$$\frac{A_1B_1 - C_1B_1}{A_2B_2 - C_2B_2} = \frac{A_1B_1}{A_2B_2}$$

Nach Abb. 10 (S. 92) ist dann

$$\frac{A_1C_1}{A_2C_2} = \frac{A_1B_1}{A_2B_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Da die überäquivalenten Teile der Kurven E_1^0, E_2^0 und E_F parallel verlaufen, sind A_1C_1 und A_2C_2 identisch mit den in jedem überäquivalenten Punkt vorhandenen Differenzen zwischen der E_F-Kurve und den E^0-Kurven, es gilt also z. B. im Punkt X nach Gleichung (3):

$$\frac{E_1^0 E_{Fx}}{E_2^0 - E_{Fx}} = \frac{A_1B_1}{A_2B_2} = \frac{E_{Lmax_1}}{E_{Lmax_2}} = \frac{c_1}{c_2} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

weil A_1B_1 und A_2B_2 eben die entsprechenden Äquivalentextinktionen bezeichnen, die im Fall einer konstanten Farblackzusammensetzung sinngemäß mit den zugehörigen Aluminiummengen in linearem Zusammenhang stehen.

Dieses Ergebnis ist im ersten Augenblick überraschend. Warum darf man — um zu dem richtigen $\frac{c_1}{c_2}$-Verhältnis zu gelangen — aus den beiden E_1^0- und E_2^0-Werten denselben, und zwar den zu der vollen Farbstoffmenge gehörigen E_{Fx}-Wert in Abzug stellen, statt von E_1^0 den Extinktionswert $E_{F\text{-}Rest_1}$, von E_2^0 aber den Wert $E_{F\text{-}Rest_2}$ abziehen zu müssen (wo $E_{F\text{-}Rest_1}$ und $E_{F\text{-}Rest_2}$ diejenigen Farbstoffextinktionen bezeichnen, die von den Farbstoffresten, die neben den Aluminiummengen c_1 und c_2 bei der Farblackbildung übrig bleiben, verursacht werden)?

An Hand der Abb. 10 (S. 92) kann man diese Frage leicht beantworten. Wenn die Geraden B_1B_1' und B_2B_2' zu E_F parallel verlaufen, ist wie bisher

$$\frac{A_1'X - B_1'X}{A_2'X - B_2'X} = \frac{E_1^0 - E_{F\text{-}Rest_1}}{E_2^0 - E_{F\text{-}Rest_2}} = \frac{E_{Lmax_1'}}{E_{Lmax_2}} = \frac{c_1}{c_2}$$

Aber auch durch eine weitere Verminderung der $(E^0 - E_{F\text{-}Rest})$-Werte durch die Größen C_xB_1' und C_xB_2' wird die Verhältniszahl $\frac{c_1}{c_2}$ nicht verändert; es wird also:

$$\frac{A_1'X - B_1'X - C_xB_1'}{A_2'X - B_2'X - C_xB_2'} = \frac{E_1^0 - E_{F\text{-}Rest_1} - C_xB_1'}{E_2^0 - E_{F\text{-}Rest_2} - C_xB_2'} = \frac{E_1^0 - E_{Fx}}{E_2^0 - E_{Fx}} = \frac{c_1}{c_2'}$$

weil $C_xB_1' = C_1B_1$

und $C_xB_2' = C_2B_2$

und so $\frac{C_xB_1'}{C_xB_2'} = \frac{C_1B_1}{C_2B_2} = \frac{c_1}{c_2}$,

die Gleichung (2) also zu Recht angewendet werden kann.

Mit Worten: Durch Abzug ein und desselben (zugehörigen) E_F-Wertes von den beiden E^0-Werten werden diese einmal zu den Äquivalentextinktionen vermindert und darüber hinaus, unter Beibehaltung der $\frac{c_1}{c_2}$-Verhältniszahl der Äquivalentextinktionen, weiter zu den (E^0-E_F)-Werten reduziert.

Auf Grund der Gleichung (4) kann man sehr einfach eine Eichkurve für colorimetrische Aluminiumbestimmungen mittels Eriochromcyanin-R aufstellen. Man stellt einige Farblacklösungen mit bekannten Aluminiummengen (z. B. 2, 5, 10, 15 γ) und beliebig gewählten überäquivalenten Farbstoffmengen genau nach der oben (S. 84) mitgeteilten Vorschrift her, mißt nach 20 Stdn. die zwischen je einer Farblacklösung und der mit derselben Farbstoffmenge bereiteten Farbstofflösung entstandenen Extinktionsdifferenzen und trägt die letzteren in einem linearen Koordinatennetz gegen die Aluminiummengen auf.

In Tab. IV sind einige in dieser Weise gemessenen E-Werte zusammengestellt.

Tabelle IV.

1	2	3	4	5	6	
Al	E^0 $\left(=-\log_{10}\frac{I}{I_0}\right)$ gemessen	E_F $\left(=-\log_{10}\frac{I}{I_0}\right)$ gemessen	E^0-E_F ΔE	E_F nach $\frac{E_1^0-E_F}{E_2^0-E_F}=\frac{c_1}{c_2}$	a nach $\frac{E_1^0}{E_2^0}=\frac{c_1+a}{c_2+a}$	
γ						
2	0.310	0,145	0.165	0,13	1,38	Gesamtvolumen . . . . . 25 *ccm*
5	0.585	0,145	0.440	0,13	1,36	Aluminium . . . . . 2-15 γ
10	1.045	0,145	0.900	0,12	1,25	Eriochromcyanin-R in allen Farblacke- und Farbstofflösungen . . . . . 1250 γ
15	1.510	0,145	1.365			Puffergemisch . . . . . 15 *ccm*
						p_H-Wert 5,4
						Küvettenlänge . . . . . 1 *cm*
						Farbfilter . . . . . S 53

Aus Abb. 11 (S. 95) erkennt man klar, daß die gemessenen Werte der Tab. IV die Gleichung (4):

$$\frac{E_1^0-E_F}{E_2^0-E_F}=\frac{c_1}{c_2}$$

voll erfüllen, da die (E^0-E_F)-Kurve geradlinig verläuft und im 0-Punkt beginnt.

Dadurch wird aber auch die Richtigkeit der Grundbeobachtung (Parallelität der überäquivalenten E^0- und E_F-Kurventeile) mittelbar bestätigt.

Dies läßt sich aber auch ohne geometrische Betrachtungen beweisen.

Bei einer Aluminium-Eriochromcynain-R-Farblacklösung, in der die Molzahl des Aluminiums c und die Molzahl der im Überschuß angewendeten vollen Farbstoffmenge f beträgt und bei welcher bei der Farblackbildung auf je 1 Mol Aluminium n Mole Farbstoff verbraucht werden, setzt sich die auf 1 *cm* bezogene Gesamtextinktion μ (f − nc) des ungebundenen (überäquivalenten) Farbstoffes additiv nach

$$E^0 = \lambda c + \mu (f - nc)$$

zusammen, wobei λ und μ den molaren Extinktionskoeffizienten des Farblackes und des Farbstoffes bedeuten. Schreibt man dies in der Form:

$$E^0 = (\lambda - n\mu)\, c + \mu f,$$

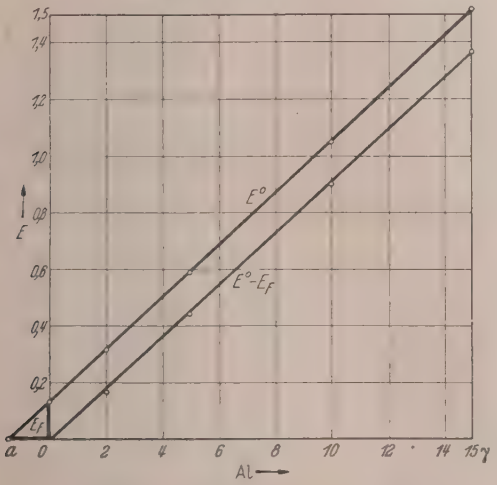


Abb. 11. Siehe Tab. IV (S. 94).

so ist μf gleich der auf 1 *cm* bezogenen Extinktion der vollen Farbstoffmenge, die bisher mit E_F bezeichnet worden ist. Da $(\lambda - n\mu)c$ ebenfalls die Dimension einer Extinktion hat, kann man auf Grund der Additivität der Teilextinktionen

$$E^0 - E_F = (\lambda - n\mu)\, c$$

schreiben. Für zwei Aluminiumkonzentrationen (Molzahlen) c_1 und c_2, aber für ein und dieselbe überäquivalente Farbstoffmenge, gilt dann:

$$E_1^0 - E_F = (\lambda - n\mu)\, c_1$$

und

$$E_2^0 - E_F = (\lambda - n\mu)\, c_2$$

und demzufolge auch

$$\frac{E_1^0 - E_F}{E_2^0 - E_F} = \frac{(\lambda - n\mu)\, c_1}{(\lambda - n\mu)\, c_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Somit ist unabhängig von irgendwelchen geometrischen Betrachtungen

die Richtigkeit der Gleichung 4 (S. 93) bewiesen und die Parallelität der überäquivalenten E^0- und E_F-Kurventeile begründet.

Hat man auf Grund von Gleichung (4) einmal eine Eichkurve aufgestellt und die Farbstoffextinktionen E_F verschiedener Eriochromcyanin-R-Mengen gemäß Tab. I (S. 85) und Abb. 6 (S. 86) einmal bestimmt, so kann man aus einer einzigen Messung (aus der Messung der Gesamtextinktion einer aus der unbekannten Aluminiummenge nach S. 84 hergestellten Farblacklösung) eine unbekannte Aluminiummenge bestimmen. Man muß aber über die Größenordnung der zu bestimmenden Aluminiummenge orientiert sein, um eine sicher überäquivalente Farbstoffmenge wählen zu können.

Weitere Meßwerte bis herab zu 1,0 γ Aluminium und eine aus diesen aufgestellte genauere Eichkurve findet man im II. Teil dieser Arbeit[1]).

Vergleich mit der Methode von A. P. Mussakin.

A. P. Mussakin[2]) hat eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S (bis zu etwa 10 γ Al herab) veröffentlicht. Er stellte fest, daß seine umgerechneten Extinktionswerte (als „Färbungsintensität" bezeichnet) der Gleichung

$$\frac{i_1}{i_2}\left(\text{nach unserer Bezeichnung } \frac{E_1{}^0}{E_2{}^0}\right) = \frac{c_1 + a}{c_2 + a} \quad . \quad . \quad . \quad (5^*)$$

Genüge leisten und schreibt (nach sinngemäßer Berichtigung einiger Unstimmigkeiten): „Da die Färbung von Alizarin S zur Färbung seiner Al-Verbindung hinzutritt, so sind wir berechtigt zu erwarten, daß die Färbungsintensität proportional sein wird nicht der Konzentration an Al, sondern der Summe der Al-Konzentration + derjenigen des überschüssigen Alizarin S, die in der der Färbung gleichwertigen Menge Al ausgedrückt ist, d. h. die Abhängigkeit wird nicht durch die Gleichung.....

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

..... ausgedrückt, sondern durch die Gleichung .....

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{c_1 + a}{c_2 + a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5^*)$$

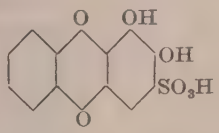
..... Da der Alizarinüberschuß im Vergleich zu der Al-Menge ein großer ist, so können wir die Verminderung der Alizarinmenge infolge der Reaktion mit Al unberücksichtigt lassen und erwarten, daß die Größe a in der Gleichung (5*) eine konstante ist".

„Nach den Angaben in der Tabelle II wurde die Größe a aus Gleichung (5)*) für verschiedene, jeweils zusammengehörige Werte von c_1 und c_2 berechnet. Es fand sich, daß im Gebiet von c = 0,010 bis c = 0,150 *mg* Al_2O_3 diese Größe tatsächlich konstant ..... ist.

[1]) T. Millner und F. Kúnos, diese Ztschrft. **113**, 102 (1938). — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 351 (1936). — *) In dieser Abhandlung mit (5) bezeichnet; in der Abhandlung Mussakin ist es die Gleichung (2).

Die Konstanz der Größe a kann nicht durch einen „großen Alizarinüberschuß" erklärt werden! A. P. Mussakin gibt ja selbst weiter an, daß in seinen Farblacklösungen, die 5 *mg* Alizarin S enthalten, bei einem Al_2O_3-Gehalt von 0,20 *mg* etwa in demselben Verhältnis Farbstoff und Aluminium enthalten sind wie in dem normalen Salz $(Alizarin\ S)_3Al$, das nach F. W. Atack[1]) als die Farblacksubstanz angesehen werden kann.

Rechnet man mit einem Molgewicht des Alizarins S von 320 entsprechend der Formel



so würden sich nach der sehr wahrscheinlichen Farblackformel von F. W. Atack mit 5 *mg* Alizarin S höchstens etwa 0,255 *mg* Al_2O_3 verbinden. Der Farbstoffüberschuß würde dann in dem Gebiet von 0,01 *mg* Al_2O_3 bis 0,15 *mg* Al_2O_3 — in dem nach den veröffentlichten Meßwerten von A. P. Mussakin die Größe a tatsächlich konstant ist — von etwa 4,8 *mg* auf etwa 2,1 *mg* herabsinken. Der Farbstoffüberschuß kann also nicht als konstant angesehen werden.

Meiner Ansicht nach hat die Konstanz der Größe a [Gleichung (5)] im Falle des Alizarin S-Farblackes dieselbe Ursache, wie die Konstanz der Größe E_{Fx} [Gleichung (4)] im Falle des Eriochromcyanin-R-Farblackes.

Dies erhellt aus folgendem: Nach Tab. IV. S. 94, (Spalte 5 und 6) gibt Gleichung (5) die an Eriochromcyanin-R-Farblacken gewonnenen Meßresultate ebenso gut wieder wie die Gleichung (4); sowohl die errechneten E_F-Werte als auch die errechneten a-Werte sind konstant. Worauf kann man dies zurückführen?

Im Falle einer konstanten Farblackzusammensetzung, also bei der Gültigkeit von Gleichung (4), muß zwangsläufig auch Gleichung (5) erfüllt sein. Es ist eine Selbstverständlichkeit, daß Gleichung (4) bestehen bleibt, wenn man als Maß der Aluminiummengen nicht c_1 und c_2 (gemessen in γ), sondern die proportionalen Extinktionsdifferenzen

$$E_1^0 - E_{Fx} = \Delta E_1$$
$$E_2^0 - E_{Fx} = \Delta E_2$$

selbst benutzt:

$$\frac{E_1^0 - E_{Fx}}{E_2^0 - E_{Fx}} = \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4a)$$

Alle Größen der Gleichung (4a) sind dann im Extinktionsmaß gemessen.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 (1915); vgl. diese Ztschrft. **58**, 363 (1919); siehe auch F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 237 (1935).

Wegen der Additivität zusammengehöriger Teilextinktionen sind aber auch die Beziehungen

$$E_1^0 = \Delta E_1 + E_{Fx}$$
$$E_2^0 = \Delta E_2 + E_{Fx}$$

erfüllt, so daß gleichzeitig auch Gleichung

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = \frac{\Delta E_1 + E_{Fx}}{\Delta E_2 + F_{Fx}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5a)$$

besteht. E_{Fx} und a haben in diesem Falle denselben numerischen Wert. (Aus Tab. IV, S. 94 ergibt sich in diesem Fall: $E_{Fx} = a \sim 0{,}14$.)

Mißt man aber die Aluminiummengen in irgendeinem anderen Maß, z. B. in γ, wie dies bei der Berechnung der E_{Fx}- und a-Werte der Tab. IV geschehen ist, so ergeben sich für E_{Fx} und a voneinander verschiedene numerische Werte. Und zwar wird E_{Fx} durch Gleichung (4) zu

$$E_{Fx} = \frac{c_2 E_1^0 - c_1 E_2^0}{c_2 - c_1} = E_2^0 \cdot \frac{\frac{E_1^0}{E_2^0} - \frac{c_1}{c_2}}{1 - \frac{c_1}{c_2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

und a durch Gleichung (5) zu

$$a = \frac{c_2 E_1^0 - c_1 E_2^0}{E_2^0 - E_1^0} = c_2 \cdot \frac{\frac{E_1^0}{E_2^0} - \frac{c_1}{c_2}}{1 - \frac{E_1^0}{E_2^0}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

bestimmt. Man sieht, daß E_{Fx} die Dimension einer Extinktion, a die Dimension einer Konzentration besitzt. Gemäß Gleichung (6) und Gleichung (7) stehen sie zueinander in der Beziehung:

$$\frac{a}{E_{Fx}} = \frac{c_2 - c_1}{E_2^0 - E_1^0},$$

ihre Verhältniszahl ist also durch die Richtungstangente der E^0-Geraden gegeben. Wenn also eine empirisch bestimmte E^0-Gerade durch Verschiebung eben mit $-E_{Fx}$ entlang der Extinktionsachse in die durch Gleichung (4) wiedergegebene $(E^0 - E_{Fx})$-Gerade übergeführt werden kann, dann muß die E^0-Kurve durch die Verschiebung entlang der Mengenachse mit + a, definiert durch

$$a = E_{Fx} \cdot \frac{c_2 - c_1}{E_2^0 - E_1^0},$$

ebenfalls in die durch Gleichung (4) wiedergegebene Gerade übergeführt werden. Diese Verhältnisse sind in Abb. 11, S. 95 veranschaulicht.

E_{Fx} ist nach früherer Definition gleich dem Extinktionswert der vollen angewendeten Farbstoffmenge; unter den Versuchsbedingungen der Tab. IV, S. 94 wird E_{Fx} von der Eriochromcyanin-R-Menge 1250 γ verursacht und hat den Extinktionswert 0,14 (mit Streuung von 0,12

bis 0,15). Die Größe a stellt diejenige Aluminiummenge dar, die als Eriochromcyanin-R-Farblack eben die Extinktion $E_{Fx} = 0{,}14$ verursacht und ist unter den Versuchsbedingungen der Tab. IV gleich 1,3 γ Al (mit Streuung von 1,2 bis 1,4).

Im Fall einer konstanten Farblackzusammensetzung stellt also die Konstante a nicht diejenige Aluminiummenge dar, die dem (auch von der zu bestimmenden Aluminiummenge abhängigen) Farbstoffüberschuß entspricht, sondern diejenige, die der eben angewendeten (von der zu bestimmenden Aluminiummenge unabhängigen) Gesamtmenge des Farbstoffes entspricht.

Da die Konstanz der aus den Messungen an Aluminium-Eriochromcyanin-R-Farblacklösungen gewonnenen E_{Fx}- und a-Werte eben aus der konstanten Zusammensetzung des Farblackes erklärt werden konnte, scheint es mir berechtigt, anzunehmen, daß die Ursache der Konstanz des Mussakinschen a-Wertes ebenfalls in einer konstanten Zusammensetzung seines Aluminium-Alizarin S-Farblackes zu suchen ist. Das würde eine weitere Stütze der von F. W. Atack für diesen Farblack gegebenen Formel Al $\equiv$ (Alizarin S)$_3$ bedeuten.

Über die Korrektionsformel von M. Winkler.

M. Winkler[1]) hatte gelegentlich einer Untersuchung über die colorimetrische Bestimmung des Kobalts, die mit Hilfe der blauen wäßrigen Lösungen von Cobaltosalz, Rhodanammonium und Alkohol-Äther durchgeführt wurde, systematische Fehler bei der Auswertung seiner Meßdaten nach der Beerschen Formel

$$c_1 d_1 = c_2 d_2 = \text{konst.}$$

gefunden und gezeigt, daß man zu richtigen Resultaten kommt, wenn man die Meßdaten nach der Formel

$$(c_1 + k)d_1 = (c_2 + k)d_2 = \text{konst.}$$

auswertet. Hier bedeuten c_1 und c_2 Kobaltmengen, d_1 und d_2 Colorimeter-Schichtdicken, gemessen in frei gewählten Einheiten. Die Korrektionskonstante k ist ein durch die Lichtabsorption des Lösungsmittels vorgetäuschter scheinbarer Farbstoffgehalt des Lösungsmittels. M. Winkler gibt zwei einfache Methoden zu dessen Bestimmung an.

Dieser Formel kommt allgemeines Interesse zu, ganz unabhängig davon, ob in dem von M. Winkler untersuchten Fall mit ihrer Hilfe der Einfluß der Lösungsmittel-Lichtabsorption selbst oder die Lichtabsorption anderer, z. B. durch Dissoziation entstandener, schwach färbender Substanzen in Rechnung gestellt worden ist[2]).

[1]) Chem. Ztg. **56**, 86 (1932); vgl. diese Ztschrft. **92**, 278 (1933). — [2]) H. Ginsberg, Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 105 (1932); vgl. diese Ztschrft. **99**, 229 (1934).

Hat eine wäßrige Grundlösung gegenüber reinem Wasser eine meßbare Eigenfärbung, die von der darin gelösten und zu bestimmenden Farbsubstanz unabhängig ist, dann setzt sich die Gesamtextinktion E^0 einer solchen Lösung aus der konzentrationsabhängigen Teilextinktion der Farbsubstanz und der konstanten Teilextinktion der Grundlösung additiv nach

$$E^0 = E_{\text{Farbsubstanz}} + E_{\text{Grundlösung}}$$

zusammen. Gemäß

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha . c . d}$$

bestehen bei einer Bestimmung in einem Colorimeter, wenn bei den Konzentrationen und Schichtdicken c_1 und d_1 einerseits und c_2, d_2 andererseits gleiche Helligkeit herrscht, die Gleichungen

$$E^0 = -\log_{10}\frac{I}{I_0} = \alpha\, d_1 c_1 + \varkappa d_1$$

$$E^0 = -\log_{10}\frac{I}{I_0} = \alpha\, d_2 c_2 + \varkappa d_2,$$

wobei $\varkappa$ den Extinktionskoeffizienten der Grundlösung bedeutet. Daraus folgt, wenn $\frac{\varkappa}{\alpha}$ mit k bezeichnet wird, unmittelbar

$$d_1 (c_1 + k) = d_2 (c_2 + k),$$

d. h. es ergibt sich die Gleichung von M. Winkler. Für unsere Meßmethode — also bei gleichbleibenden Schichtdicken — bestehen die Gleichungen

$$E_1{}^0 = E_{1\,\text{Farbsubstanz}} + E_{\text{Grundlösung}} = \alpha\, c_1 d + \varkappa d,$$
$$E_2{}^0 = E_{2\,\text{Farbsubstanz}} + E_{\text{Grundlösung}} = \alpha\, c_2 d + \varkappa d;$$

aus diesen folgt

$$\frac{E_1{}^0}{E_2{}^0} = \frac{c_1 + \frac{\varkappa}{\alpha}}{c_2 + \frac{\varkappa}{\alpha}} = \frac{c_1 + k}{c_2 + k} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Man sieht also, daß ganz allgemein in jedem Fall, in dem die Grundlösung eine konstante Eigenfarbe besitzt oder einen konstant anzuschenden Farbstoffüberschuß enthält, die (bei derselben Schichtdicke gewonnenen) colorimetrischen Meßdaten nach der mit der Winklerschen Gleichung inhaltlich identischen Gleichung (8) ausgewertet werden müssen. Eine mit dieser Gleichung der Form nach identische Gleichung (5) benutzt auch A. P. Mussakin bei der Auswertung seiner Meßdaten auf Grund der Annahme, daß bei seinen Messungen ein großer Farbstoffüberschuß eine konstante Färbung der Grundlösung verursacht hatte. Das war aber bei A. P. Mussakin durchaus nicht der Fall. Auch die

Meßwerte der eigenen an Eriochromcyanin-R-Farblacklösungen ausgeführten Messungen können mit einer den Gleichungen (5) und (8) der Form nach völlig identischen Gleichung (5a) ausgewertet werden, obwohl auch bei den eigenen Messungen keine konstante Grundfärbung neben der Farblackfärbung vorhanden ist. Der Grund dafür liegt — wie gezeigt wurde — darin, daß ganz allgemein, wenn sich die zu bestimmende Farbsubstanz aus einer farblosen Verbindung und einem Farbstoff nach den stöchiometrischen Regeln bildet, Gleichung (8) ebenfalls zu Recht besteht; doch muß man sich vor Augen halten, daß dies nur eine rein formale Übereinstimmung ist. Im Fall einer gefärbten Grundlösung oder eines konstanten (großen) Farbstoffüberschusses entspricht nämlich die Konstante a oder k der Gleichungen (5) oder (8) einer Farbsubstanzmenge, welche dieselbe Lichtabsorption verursacht wie die Grundlösung selbst. Im Fall der Bildung einer stöchiometrischen Verbindung entspricht hingegen diese Konstante derjenigen Farbsubstanzmenge, welche dieselbe Lichtabsorption verursacht, wie sie die volle zugesetzte überäquivalente Farbstoffmenge als reine Farbstofflösung verursachen würde. Die tatsächliche Lichtabsorption der Grundlösung entspricht dabei einer viel geringeren Farbsubstanzmenge, da ja ein Teil der zugesetzten Farbstoffmenge zur Farbsubstanzbildung verbraucht wurde, also verschwunden ist. Außerdem hängt der Wert des Korrektionsgliedes nur von der zugesetzten vollen Farbstoffmenge ab und ist völlig unabhängig davon, ob ein größerer oder kleinerer Anteil davon zur Farbsubstanzbildung verbraucht wird.

All dies zeigt klar den grundlegenden inhaltlichen Unterschied zwischen diesen an sich formal identischen Gleichungen.

Findet man bei colorimetrischen Untersuchungen, daß die altbekannte Gleichung (5)

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = \frac{c_1 + a}{c_2 + a}$$

herab bis zu ganz kleinen Farbstoffüberschüssen ihre Gültigkeit beibehält — also auch ohne Konstanz der Grundfärbung zu Recht besteht —, so hat man darin den Beweis dafür zu erblicken, daß die Farbreaktion nach einfachen stöchiometrischen Regeln verläuft. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die chemische Natur noch unbekannter Farbreaktionen aufzuklären.

Zusammenfassung.

Es wird mit colorimetrischer Mikroanalyse die chemische Natur des Aluminium-Eriochromcyanin-R-Farblackes aufgeklärt.

Der Aluminium-Eriochromcyanin-R-Farblack hat (beim p_H-Wert 5,4) konstante Zusammensetzung entsprechend der stöchiometrischen Verbindung: Al (Eriochromcyanin-R)$_3$. Die drei Eriochromcyanin-R-Moleküle sind mit verschiedener Festigkeit im Farblack gebunden. Am

Beispiel dieses Farblackes werden die allgemein gültigen quantitativen Unterlagen für colorimetrische Bestimmungen für den Fall konstanter Farblackzusammensetzung entwickelt. Es wird gezeigt, daß die Extinktionsdifferenz $E^0 - E_F$ der mit ein und derselben überäquivalenten Farbstoffmenge bereiteten Farblacklösung (E^0) und Farbstofflösung (E_F) vom Farbstoffüberschuß prinzipiell unabhängig ist und gemäß der Gleichung

$$\frac{E_1{}^0 - E_F}{E_2{}^0 - E_F} = \frac{c_1}{c_2}$$

ein direktes Maß der im Farblack enthaltenen Aluminiummenge darstellt. Für die von A. P. Mussakin im Falle von Aluminium-Alizarin S-Farblack bestätigt gefundenen Gleichung

$$\frac{E_1{}^0}{E_2{}^0} = \frac{c_1 + a}{c_2 + a}$$

wurde gezeigt, daß diese ebenfalls aus der Voraussetzung konstanter Farblackzusammensetzung hergeleitet werden kann. Dies bedeutet eine weitere Stütze der von F. W. Atack gegebenen stöchiometrischen Formel $Al \equiv (\text{Alizarin S})_3$ dieses Farblackes.

Eine von M. Winkler angegebene Korrektionsformel wird näher besprochen und ihr Gültigkeitsbereich festgelegt.

Ujpest, den 1. November 1937.

Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R.

II. Teil.

Von

Theodor Millner und Franz Kúnos.

Aus dem Forschungslaboratorium der vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. Tungsram, Ujpest.

[Eingegangen am 26. März 1938.]

Der zuerst von E. Eegriwe[1]) angegebene, sehr empfindliche Aluminiumnachweis gestattet durch Bildung eines intensiv violettgefärbten Farblackes aus wäßrigen Aluminiumsalzlösungen und wäßrigen Lösungen des Farbstoffes Eriochromcyanin-R bei Einhaltung der Originalvorschriften einen sicheren Nachweis noch von etwa 0,5 γ Al in 1 *ccm* Lösung.

F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg[2]) haben aus dieser Farbreaktion eine quantitative colorimetrische Bestimmungsmethode für Aluminiummengen von 5—100 γ entwickelt. Bei der Suche nach einer Bestimmungsmethode bis herunter zu 1 γ Al haben wir die Methode von Alten in der Erwartung nachgeprüft, daß man sie bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion von Eegriwe erweitern kann. Schon die Vor-

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929); **108**, 268 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 91 (1934).

versuche haben aber gezeigt, daß man nach den Vorschriften von F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg eine viel geringere Farbintensität und einen ganz anderen Farbton erreicht als nach den qualitativen Vorschriften von Eegriwe.

Einfluß der Pufferzusammensetzung.

Nach den Vorschriften von Eegriwe bildet sich der Farblack in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure bei einem p_H-Wert von etwa 4,5—5,5. Bei dem Verfahren von Alten entsteht der Farblack

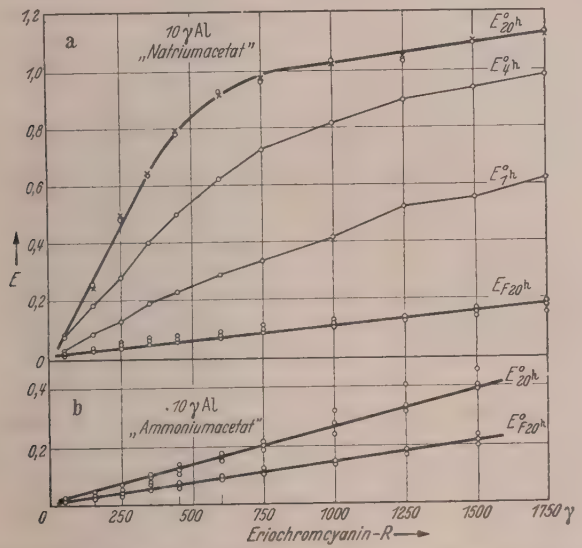


Abb. 12a (siehe Tab. I, S. 104) und 12b (siehe Tab. II, S. 105).

	a)	b)
Gesamtvolumen:	25 *ccm*	25 *ccm*
Aluminium:	10 *γ*	10 *γ*
Eriochromcyanin-R:	50—1750 *γ*	50—1500 *γ*
Puffergemisch:	15 *ccm* „Natriumacetat"	15 *ccm* „Ammoniumacetat"
p_H-Wert:	5,4	5,4
Küvettenlänge:	1 *cm*	1 *cm*
Farbfilter:	S 53	S 53

zuerst unter denselben Bedingungen, wird aber dann mit einem großen Überschuß eines Natriumacetat-Ammoniumacetat-Essigsäure-Puffergemisches vom p_H-Wert $\sim$ 6,0 versetzt. Das verschiedene Verhalten beider Farblacklösungen wird aber nicht durch diesen Aciditätsunterschied bedingt, denn ein großer Farbintensitäts- und Farbtonunterschied bleibt auch dann bestehen, wenn die Farblacklösungen zwar nach den zwei verschiedenen Arbeitsweisen, aber bei ein- und derselben Endacidität hergestellt sind, wie dies für den p_H-Wert 5,4 durch die Zahlen der Tabellen I (S. 104) und II (S. 105) wiedergegeben und in Abb. 12a und 12b veranschaulicht ist.

Die Zahlenwerte der Tabelle I (Abb. 12a) wurden in folgender Weise gewonnen.

Tabelle I.

10 γ Al; Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisch; p_H-Wert 5,4.

Eriochromcyanin-R		E^0 Extinktionen der Farblacklösungen $E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$ gemessen nach				E_F Extinktionen der Farbstofflösungen $E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$ gemessen nach			
in γ Einheiten	in 50 γ Einheiten	1	4	20	44	1	4	20	44
		Stunden				Stunden			
50	1	0,025	0,070	0,078	0,072	0,008	0,013	0,013	0,013
150	3	0,080	0,172	0,250	0,240	0,022	0,030	0,024	0,025
250	5	0,120	0,275	0,478	0,485	0,037	0,042	0,038	0,032
350	7	0,183	0,400	0,630	0,635	0,042	0,060	0,050	0,040
450	9	0,225	0,495	0,773	0,780	0,052	0,075	0,067	0,060
600	12	0,282	0,615	0,922	0,910	0,070	0,090	0,090	0,085
750	15	0,335	0,720	0,960	0,960	0,087	0,100	0,110	0,110
1000	20	0,415	0,810	1,027	1,027	0,102	0,122	0,125	0,122
1250	25	0,525	0,900	1,030	1,050	0,122	0,140	0,140	0,140
1500	30	0,555	0,935	1,095	1,100	0,140	0,155	0,170	0,170
1750	35	0,622	0,980	1,126	1,126	0,155	0,185	0,190	0,190

Gesamtvolumen . . . . . 25 *ccm*
Aluminium . . . . . 10 γ (in allen Farblacklösungen)
Eriochromcyanin-R . 50 γ—1750 γ
Puffergemisch . . . . . 15 *ccm* (Natriumacetat + Essigsäure)
p_H-Wert 5,4
Küvettenlänge . . . . . 1 *cm*
Farbfilter . . . . . S 53

In elf 25 *ccm*-Meßkolben wurden je 10 γ Al (2,00 *ccm* einer wäßrigen Lösung von 0,04475 *g* $AlCl_3 . 6 H_2O$ im Liter) und der Reihe nach 50, 150 ..... 1500, 1750 γ Eriochromcyanin-R (0,05, 0,15, ... 1,50, 1,75 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen, im Dunkeln aufbewahrten, mindestens 3 Wochen alten Eriochromcyanin-R-Lösung) aus Mikrobüretten eingewogen und mit je 2 Tropfen 2 n-Salzsäure angesäuert. Darauf wurden die Lösungen bis zum Erreichen einer blaßgrauen Färbung tropfenweise mit 2 n-Natronlauge neutralisiert und dann mit je 1 Tropfen 2 n-Natronlauge alkalisch gemacht. Zu den jetzt blaulila gefärbten Lösungen wurde dann bis zum Erreichen einer blaßgelben Färbung tropfenweise 0,2 n-Essigsäure zugegeben. Zu jeder der nunmehr möglichst geringe Mengen Natriumacetat und nur einen geringen Essigsäureüberschuß enthaltenden klaren Lösungen wurden 15 *ccm* eines Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisches mit einem p_H-Wert von 5,4 [Zusammensetzung: 14,02 *g*

$CH_3 . COONa . 3 H_2O$ und 1,74 *g* $CH_3 . COOH$ im Liter[1])] zugesetzt; dann wurde mit Wasser auf 25 *ccm* aufgefüllt.

Tabelle II.

10 γ Al; Natriumacetat - Ammoniumacetat - Essigsäure - Puffergemisch; p_H-Wert 5,2—5,4.

Eriochromcyanin-R		E^0 Extinktion der Farblacklösungen $E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$ gemessen nach			E_F Extinktionen der Farbstofflösungen $E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$ gemessen nach		
in γ Einheiten	in 50 γ Einheiten	1 Stunden	$3^1/_2$ Stunden	20	1 Stunden	$3^1/_2$ Stunden	20
50	1	0,017	0,010	0,015	0,010	0,008	0,010
150	3	0,032	0,035	0,040	0,025	0,020	0,025
250	5	0,055	0,065	0,080	0,040	0,035	0,048
350	7	0,078	0,082	0,103	0,055	0,055	0,050
450	9	0,120	0,120	0,138	0,070	0,068	0,065
600	12	0,173	0,150	0,170	0,088	0,090	0,085
750	15	0,215	0,200	0,187	0,115	0,102	0,110
1000	20	0,320	0,280	0,240	0,123	0,138	0,135
1250	25	0,413	0,352	0,330	0,180	0,180	0,170
1500	30	0,464	0,418	0,390	0,223	0,240	0,200

Gesamtvolumen . . 25 *ccm*
Aluminium . . . . 10 γ (in allen Farblacklösungen)
Eriochromcyanin-R 50 γ—1500 γ
Puffergemisch . . . 15 *ccm* (Natriumacetat + Ammoniumacetat + Essigsäure)
p_H-Wert . . . . . 5,2—5,4
Küvettenlänge . . . 1 *cm*
Farbfilter . . . . . S 53

Außerdem wurde in weiteren elf Meßkolben der gleichen Größe in genau derselben Weise, nur ohne Zugabe von Aluminiumlösungen, eine entsprechende Reihe reiner Farbstofflösungen bereitet.

Nach 1, 4, 20 und 44 Stdn. wurden dann die Durchlässigkeiten $\frac{I}{I_0}$ aller Lösungen im Pulfrich-Stufenphotometer der Firma Zeiss gegen reines Wasser mit dem Farbfilter S 53 und in der 1 *cm*-Küvette gemessen und daraus nach

$$E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$$

die Extinktionen berechnet. Die Extinktionswerte der Farblacklösungen

[1]) E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Flüssigkeiten, S. 309 (1928).

wurden mit E^0, die der Farbstofflösungen mit E_F bezeichnet und in Tabelle I, S. 104, (Abb. 12a, S. 103) zusammengefaßt.

Die Zahlenwerte der Tabelle II, S. 105, (Abb. 12b, S. 103) wurden folgendermaßen gewonnen.

Es wurde eine Farblackreihe mit je 10 γ Al und eine reine Farbstoffreihe (ohne Al) in derselben Weise, wie oben angegeben, bereitet mit dem alleinigen Unterschied, daß statt des Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisches 15 *ccm* eines Puffergemisches von der Zusammensetzung: 154 *g* $CH_3 . COONH_4$, 109 *g* $CH_3 . COONa . 3\,H_2O$ und 6 *g* $CH_3 . COOH$ im Liter zugesetzt wurden. Dadurch wurde der p_H-Wert auch dieser Reihen auf etwa 5,2 bis 5,4 eingestellt.

Dann wurden nach 1, 3½ und 20 Stdn. die Extinktionen E^0 und E_F wie oben bestimmt und in Tabelle II, S. 105, (Abb. 12b, S. 103) zusammengestellt.

Man ersieht aus diesen Daten und Abbildungen, daß die Extinktionswerte der zwei Farbstoffreihen niedrig sind, voneinander nicht wesentlich abweichen und sich mit der Zeit kaum meßbar verändern. Die Ammoniumacetat-Farblackreihe verändert sich ebenfalls nur geringfügig, und der E^0-Wert dieser Reihe erreicht bei z. B. 1000 γ Eriochromcyanin-R einen Extinktionswert von nur 0,240, wohingegen die Natriumacetat-Farblackreihe bei demselben p_H-Wert von 5,4 zwar etwa 20 Stdn. zur Entwicklung der endgültigen Färbung braucht, aber dann bei 1000 γ Eriochromcyanin-R den etwa vierfachen Extinktionswert von 1,027 aufweist.

Die Empfindlichkeit der Reaktion von Eegriwe wird also durch die Anwesenheit von Ammoniumacetat ganz wesentlich herabgesetzt. Deshalb sind wir von der Altenschen Methode abgegangen und haben nach den Bedingungen gesucht, die bei einer reinen Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung zu einer brauchbaren voll empfindlichen Methode zur Bestimmung des Aluminiums führen.

Beschreibung der E-Kurven.

Wie aus Abb. 12b (S. 103) ersichtlich ist, steigen in den mit „Ammoniumacetat" auf den p_H-Wert 5,4 eingestellten Lösungen sowohl die niedrigeren E_F-Werte der Farbstofflösungen als auch die etwa doppelt so hohen E^0-Werte der Farblacklösungen mit steigender Farbstoffmenge im ganzen Untersuchungsgebiet von 0 aus ohne Richtungsänderung linear an.

Nach Abb. 12a (S. 103) steigen auch die E_F-Werte der mit „Natriumacetat" auf den p_H-Wert 5,4 eingestellten Farbstofflösungen — die ein wenig niedriger liegen als die E_F-Werte der Ammoniumacetatreihe — von 0 aus ununterbrochen linear an.

Die E^0-Werte der mit „Natriumacetat" auf den p_H-Wert von 5,4 eingestellten Farblacklösungen zeigen dagegen einen ganz anderen Verlauf. Betrachtet man diejenige E^0-Kurve der Abb. 12a (S. 103), deren Extinktionswerte nach 20stündigem Stehen solcher Farblacklösungen gemessen

wurden, so sieht man, daß diese bei kleinen Eriochromcyanin-R-Mengen steil, bei größeren aber nur ganz allmählich ansteigt. Eine genauere Analyse des Beobachtungsmaterials — wie dies im I. Teil dieser Arbeit[1]) durchgeführt wurde — führte zu folgendem Ergebnis.

Unter den Versuchsbedingungen der Tabelle I, S. 104, (Abb. 12a, S. 103) entsteht aus wäßrigen Aluminiumsalzlösungen und wäßrigen Eriochromcyanin-R-Lösungen ein intensiv violettgefärbter Farblack von konstanter Zusammensetzung, in dem an je 1 Al-Atom drei Eriochromcyanin-R-Moleküle gebunden sind, also auf je 1 γ Al 52,2 γ Eriochromcyanin-R entfallen. Bereitet man eine Farblackreihe, in der dagegen auf eine bestimmte Aluminiummenge (z. B. 10 γ Al) von Glied zu Glied steigende Farbstoffmengen (z. B. 50—1750 γ Eriochromcyanin-R) entfallen, so werden in den Anfangsgliedern, in denen ein Aluminiumüberschuß herrscht, die zugesetzten Farbstoffmengen ganz überwiegend in den tiefgefärbten Farblack übergeführt: die Intensität der Färbung dieser Glieder wird allein durch die ansteigenden Farblackmengen bestimmt. Wird dann in den weiteren Gliedern der Reihe die Farbstoffmenge, die zur vollständigen Überführung der anwesenden Aluminiummenge in den Farblack nötig ist, erreicht und überschritten, so kommt dann in diesen überäquivalenten Gliedern zu der konstanten Farblackfärbung die durch den freien Farbstoffüberschuß verursachte Zusatzfärbung hinzu: die Färbung der überäquivalenten Glieder wächst in dem Maße weiter, wie dies durch den ansteigenden Farbstoffüberschuß allein verursacht wird. Da sowohl die intensive Farblackfärbung als auch die schwächere Farbstoffärbung — wenigstens in erster Näherung — dem Beerschen Gesetz gehorcht, beginnt die E^0-Kurve einer solchen Reihe mit einer steilen Geraden (Farblack-Ast) und geht in eine flacher verlaufende Gerade (Farbstoff-Ast) über. Der Farbstoff-Ast verläuft streng parallel mit der E_F-Geraden einer reinen Farbstoffreihe, die unter genau denselben Bedingungen wie die Farblackreihe, aber ohne Aluminium bereitet worden ist, da die Steigungen beider allein durch anwachsende Mengen des freien Farbstoffes bedingt sind. Der Schnittpunkt des Farblack-Astes mit dem Farbstoff-Ast gibt diejenige Extinktion E_{Lmax} an, die allein durch die ganze, vollständig in Farblack übergeführte Aluminiummenge verursacht wird. Experimentell bestimmte E^0-Kurven führen aber — wahrscheinlich gestört durch Hydrolysen- und Dissoziationsgleichgewichte — nicht durch diesen Schnittpunkt. Farblack-Ast und Farbstoff-Ast sind im Äquivalenzgebiet durch eine abgerundete Übergangsstrecke verbunden.

Den geradlinigen Verlauf des Farbstoff-Astes der E^0-Kurven und die Parallelität zwischen dem Farbstoff-Ast und der zugehörigen E_F-Geraden

[1]) **T. Millner, diese Ztschrft. 113, 83 (1938).**

findet man aber in dem ganzen mit Natriumacetat-Essigsäure gepufferten Versuchsmaterial wieder. Einen analogen Verlauf der E^0-Kurven der mit ammoniumacetathaltigen Puffergemischen gepufferten Farblacklösungen konnten wir dagegen nicht finden. Soweit es die Genauigkeit unserer Messungen zu beurteilen erlaubt, verursacht die Anwesenheit des Ammoniumacetats nicht nur eine Verringerung der Empfindlichkeit — etwa durch Schwächung der Farbe des Farblackes —, sondern wahrscheinlich auch eine Änderung in der Bindungsart zwischen Aluminium und Farbstoff im Farblack.

Einfluß der Vorbereitung der Farbstofflösung, der Acidität und der Stehzeit auf die Färbungen der Farbstoff- und Farblacklösungen.

Schon bei Alten, Weiland und Knippenberg[1]) findet man den Hinweis, daß wäßrige Lösungen von Eriochromcyanin-R mit der Zeit ihre Farbe verändern. Die orangerote Farbe der aus unserem Eriochromcyanin-R-Präparat (von Dr. G. Grübler und Co., Leipzig) hergestellten wäßrigen 0,1%igen Lösung verblaßte trotz Aufbewahrung im Dunkeln innerhalb von 2 Wochen stark, doch behielt die Lösung dann ihre hellere orangegelbe Färbung monatelang unverändert.

Bereitet man einerseits aus einer frisch hergestellten, andererseits aus einer mehr als 3 Wochen lang gealterten 0,1%igen Eriochromcyanin-R-Lösung genau nach den Angaben S. 104 vier zusammengehörige Reihen von Farbstoff- und Farblacklösungen, stellt dann die Acidität einer „frischen" und einer „gealterten" Reihe auf den p_H-Wert von 5,4 ein, bringt ferner die Acidität der weiteren zwei Reihen mittels 15 *ccm* eines entsprechenden Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisches [4,8 *g* CH_3 . COOH und 9,84 *g* CH_3 . COONa . 3 H_2O im Liter[2])] auf den p_H-Wert von 4,8 und mißt dann nach 1 bzw. 20 Stdn. die Extinktionswerte aller Lösungen gemäß den Angaben S. 105, so kommt man zu den in den Abbildungen 13 und 14 (S. 109), 15 und 16 (S. 110) veranschaulichten Meßresultaten.

Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß die Extinktionszahlen sowohl aller Farbstoffreihen als auch aller Farblackreihen sich mit der Zeit mehr oder weniger verändern, sich einem von der Farbstoffvorbereitung unabhängigen, nur durch den p_H-Wert bedingten Endwert nähern und diesen im Fall einer frisch bereiteten Farbstofflösung von höheren Anfangswerten sinkend, im Fall einer gealterten Farbstofflösung von niedrigeren Anfangswerten aus anwachsend, binnen 20 Stdn. erreichen. Man sieht gleichzeitig, daß die Farbstofflösungen nach erfolgter Stabilisierung bei einer stärker sauren Lösung (p_H-Wert 4,8) intensiver gefärbt sind als bei einer weniger sauren Lösung (p_H-Wert 5,4). Demgemäß verlaufen die E_F-Kurven der Farbstofflösungen und damit auch die dazu

[1]) a. a. O. — [2]) E. Mislowitzer, a. a. O.

parallelen Farbstoff-Äste der E^0-Kurven der Farblacklösungen um so steiler, je saurer die Lösung reagiert.

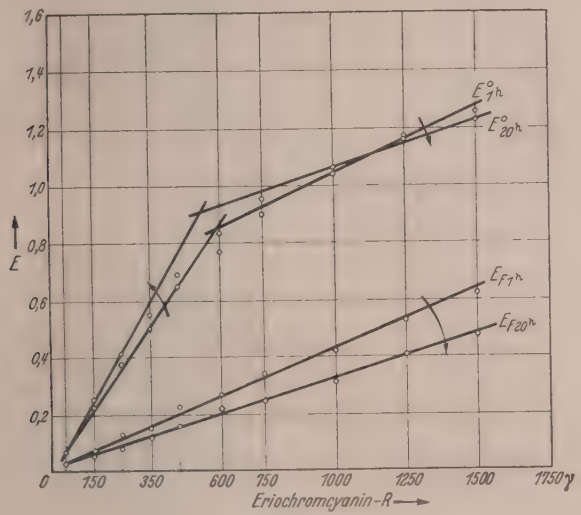


Abb. 13.

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 10 γ; Eriochromcyanin-R: 50—1500 γ, Farbstofflösung frisch bereitet; Puffergemisch: 15 *ccm* „Natriumacetat"; p_H-Wert: 4,8; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53.

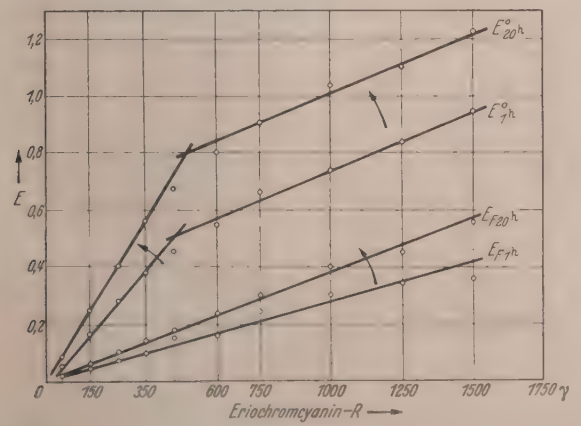


Abb. 14.

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 10 γ; Eriochromcyanin-R: 50—1500 γ, Farbstofflösung gealtert; Puffergemisch: 15 *ccm* „Natriumacetat"; p_H-Wert: 4,8; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53.

Es sei nun die Annahme gemacht, daß in einer rein wäßrigen Eriochromcyanin-R-Lösung ein p_H-abhängiges, sich langsam einstellendes

Gleichgewicht zwischen einer stärker gefärbten, in saurer Lösung überwiegenden und zur Aluminium-Farblackbildung befähigten Molekülart (Eriochromcyanin-R_{sauer}: ER_s) und einer weniger gefärbten, in weniger

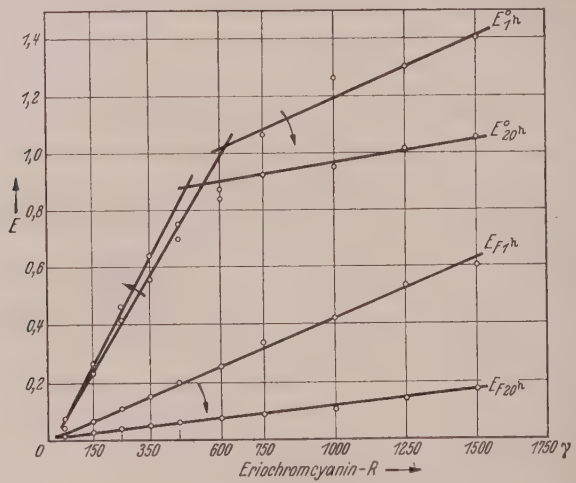


Abb. 15.

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 10 γ; Eriochromcyanin-R: 50—1500 γ, Farbstofflösung frisch bereitet; Puffergemisch: 15 *ccm* „Natriumacetat"; p_H-Wert: 5,4; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53.

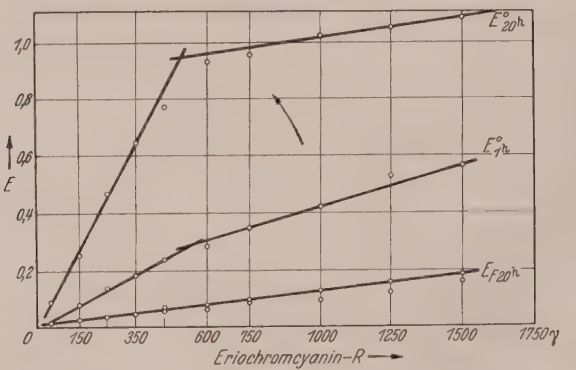


Abb. 16.

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 10 γ; Erichromcyanin-R: 50—1500 γ, Farbstofflösung gealtert; Puffergemisch: 15 *ccm* „Natriumacetat"; p_H-Wert: 5,4; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53.

saurer Lösung vorherrschenden und zur Aluminium-Farblackbildung nicht befähigten Molekülart (Eriochromcyanin-$R_{neutral}$: ER_n) besteht. Sodann kann auf Grund der Betrachtungen, die wir vorangehend bezüglich der typischen E^0- und E_F-Kurven der mit Natriumacetat-Essigsäure

gepufferten Farblacklösungen und aluminiumfreien Farbstofflösungen angestellt haben, der im ersten Augenblick verwickelt erscheinende Zusammenhang zwischen den in den Abb. 13 bis 16 (S. 109 und 110) dargestellten Versuchsresultaten lückenlos gedeutet werden.

Wie aus dem Verhalten der E_F-Geraden von Abb. 13 (S. 109) und Abb. 15 (S. 110) hervorgeht, verblassen frisch bereitete Eriochromcyanin-R-Lösungen auch dann mit der Zeit, wenn sie durch entsprechende Pufferlösungen auf den p_H-Wert von 4,8 oder gar auf den p_H-Wert 5,4 gebracht werden. In der frisch bereiteten Lösung sind somit mehr ER_s-Moleküle vorhanden, als im Gleichgewicht beim p_H-Wert 4,8 oder gar 5,4. Dieser Überschuß an ER_s-Molekülen verschwindet mit der Zeit.

Wie die steilen Farblack-Äste der E^0-Kurven von Abb. 13 (S. 109) und Abb. 15 (S. 110) zeigen, können sich aus frisch hergestellten Eriochromcyanin-R-Lösungen ohne Verzögerung die maximalen — und in beiden Fällen einander gleichen — Farblackfärbungen bilden, die sich dann nur unwesentlich mit der Zeit weiter verstärken. Die in einer frisch bereiteten Lösung vorhandenen Eriochromcyanin-R-Moleküle sind demnach fast ausschließlich ER_s-Moleküle.

Die Farbstoff-Äste der E^0-Kurven von Abb. 13 (S. 109) und Abb. 15 (S. 110) verändern sich mit der Zeit genau parallel zu den entsprechenden E_F-Geraden: sinken also beim p_H-Wert 4,8 in geringerem, beim p_H-Wert 5,4 in größerem Maße auf niedrigere E^0-Werte herab und nehmen nach etwa 20 Stdn. beim p_H-Wert 4,8 einen steileren und beim p_H-Wert 5,4 einen flacheren Verlauf an. Die zeitliche Veränderung und Richtung der Farbstoff-Äste ist ebenso allein durch das p_H-abhängige Gleichgewicht $ER_s \rightleftarrows ER_n$ bedingt wie das Verhalten der E_F-Geraden.

Die E_F-Gerade gealterter Eriochromcyanin-R-Lösungen nimmt nach Abb. 14 (S. 109) beim p_H-Wert von 4,8 mit der Zeit eine steilere Lage ein. In der gealterten wäßrigen Lösung sind also weniger ER_s-Moleküle vorhanden als im Gleichgewicht beim p_H-Wert 4,8. Solche müssen erst mit der Zeit entstehen.

Beim p_H-Wert 5,4 verändert sich nach Abb. 16 (S. 110) die Lage der E_F-Geraden einer gealterten Lösung mit der Zeit nicht merklich. Der Unterschied in der Gleichgewichtslage zwischen den beiden Molekülarten bei diesem p_H-Wert und bei der noch geringeren Acidität einer gealterten wäßrigen Lösung kommt nicht mehr zum Ausdruck. Die gealterte Lösung enthält praktisch nur ER_n-Moleküle; denn die Abb. 14 (S. 109) und 16 (S. 110) zeigen, daß die E^0-Kurven — und zwar sowohl die Farblack- wie auch die Farbstoff-Äste — ihre höchste Lage besonders beim p_H-Wert 5,4, von ganz geringen E^0-Werten beginnend, nur langsam mit der Zeit einnehmen. Die zur Farblackbildung befähigten ER_s-Moleküle entstehen also auch hier erst mit der Zeit.

Die Farbstoff-Äste der stabilen E^0-Kurven verlaufen auch hier parallel mit den entsprechenden E_F-Geraden. Die zeitliche Veränderung und Richtung der Farbstoff-Äste ist auch hier — bei den gealterten Lösungen — ebenso ausschließlich durch das p_H-abhängige Gleichgewicht $ER_s \rightleftarrows ER_n$ bedingt wie das Verhalten der E_F-Geraden.

Nach erfolgter Stabilisierung (d. h. nach etwa 20 Stdn.) wird innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit sowohl beim p_H-Wert 4,8 als auch beim p_H-Wert 5,4 und sowohl mit frischer als auch mit gealterter Lösung — also in allen vier Fällen — derselbe Farblack-Ast erreicht. Man findet den maximalen Farblackextinktionswert (E_{Lmax}: 0,89 bis 0,94) bei derselben äquivalenten Farbstoffmenge (500—550 γ Eriochromcyanin-R) für 10 γ Al. Nur die E_F-Geraden und die dazu parallelen Farbstoff-Äste verlaufen beim p_H-Wert 4,8 steiler als in den zwei Meßreihen beim p_H-Wert 5,4.

Man kommt so zu folgender Vorstellung: Eine frisch bereitete 0,1%ige rein wäßrige Eriochromcyanin-R-Lösung enthält in überwiegender Menge die stark gefärbten ER_s-Moleküle. Dieser Zustand des gelösten Farbstoffes entspricht aber durchaus nicht der nahezu neutralen Reaktion der frischen Lösung, sondern einer wesentlich saureren Reaktion. Demzufolge wandeln sich die ER_s-Moleküle der Lösung beim Stehen langsam, aber sehr weitgehend in die der mehr neutralen Reaktion entsprechenden, weniger gefärbten ER_n-Moleküle um. Bei der Farblackbildung werden nur diejenigen Eriochromcyanin-R-Moleküle, die dem sauren Zustand des Farbstoffes entsprechen, also nur die ER_s-Moleküle, fest an Aluminium gebunden. Aus frisch bereiteten Farbstofflösungen entstehen so rasch, aus gealterten hingegen nur allmählich die maximalen Farblackfärbungen, weil in frisch bereiteten Lösungen die dazu nötigen ER_s-Moleküle anwesend sind, die sich in gealterten Lösungen aber erst bilden müssen. Die bereits an Aluminium gebundenen ER_s-Moleküle verändern in dem p_H-Gebiet von 4 bis 6, in dem sich die Farbstoff-Farbe stark ändert, ihre Farbe mit der Acidität nur in geringem Maße.

Sollte auch diese mehr qualitative Beschreibung der Zusammenhänge später durch genauere Vorstellungen ersetzt werden müssen, so hat sie uns doch bei der Wahl der Versuchsbedingungen unserer colorimetrischen Meßmethode gute Dienste geleistet.

Wahl der Arbeitsbedingungen.

Im I. Teil dieser Arbeit[1]) wurde gezeigt und bewiesen, daß man eine unbekannte Aluminiummenge c_1 (gemessen z. B. in γ) dadurch colorimetrisch bestimmen kann, daß man gemäß den auf S. 84 angegebenen Arbeitsbedingungen eine Farblacklösung aus der unbekannten Aluminiummenge c_1, eine andere aus der bekannten Aluminiummenge c_2

[1]) T. Millner, a. a. O.

und eine aluminiumfreie Farbstofflösung mit ein und derselben überäquivalenten Eriochromcyanin-R-Menge bereitet und nach 20 Stdn. die durch

$$E = -\log_{10}\frac{I}{I_0}$$

definierten Extinktionen dieser Lösungen mit ein- und derselben Küvettenlänge gegen reines Wasser im Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss mit dem Farbfilter S 53 ausmißt. Aus den gemessenen Extinktionswerten E^0_1 (entsprechend c_1), E^0_2 (entsprechend c_2) und E_F (entsprechend der eben gewählten überäquivalenten Eriochromcyanin-R-Menge) läßt sich dann die unbekannte Aluminiummenge nach

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{E_1^0 - E_F}{E_2^0 - E_F}$$

exakt berechnen. Man sieht, daß die Bestimmung unter sonst gleichen Bedingungen um so genauer und empfindlicher wird, je kleiner E_F gegenüber E^0_1 und E^0_2 ist. Das in den Abbildungen 13 bis 16 (S. 109–110) dargestellte Versuchsmaterial zeigt, daß der p_H-Wert 5,4 in dieser Hinsicht wesentlich günstiger ist als der p_H-Wert 4,8. Da einerseits eine aus Natriumacetat und Essigsäure hergestellte Pufferlösung mit einem p_H-Wert $> 5{,}4$ die erwünschte Nachgiebigkeit nicht mehr erreicht und andererseits gemäß Tabelle III und Abb. 17 (S. 114) der Höchstwert der $E_{L\,max}$-Werte bei dem p_H-Wert von 5,4 erreicht wird, stellten wir unsere colorimetrische Bestimmungsmethode auf den p_H-Wert 5,4 ein. Weiterhin erschien es uns vorteilhafter, eine stabile gealterte Farbstofflösung zu wählen als eine veränderliche frische Lösung. Vorangehend haben wir schon gezeigt, daß die Farblackextinktionen ihren stabilen Endwert innerhalb von 20 Stdn. sicher erreichen und haben dargetan, daß man keine ammoniumacetathaltige Pufferlösung verwenden darf.

Tabelle III.

p_H-Wert	E_F 1500 γ Eriochromcyanin-R		$E_{F\text{-Rest}}$ berechnet		E^0 10 γ Al + 1500 γ Eriochromcyanin-R		$E^0 - E_{F\text{-Rest}} = E_{L\,max}$	
	20h	44h	20h	44h	20h	44h	20h	44h
3,6	1,222	1,276	0,800	0,832	1,620	1,638	0,820	0,806
4,0	1,097	1,143	0,715	0,745	1,482	1,469	0,767	0,724
4,4	0,796	0,810	0,519	0,528	1,377	1,377	0,858	0,849
4,8	0,482	0,516	0,314	0,336	1,208	1,215	0,894	0,879
5,2	0,276	0,276	0,180	0,180	1,125	1,125	0,945	0,945
5,4	0,170	—	0,111	—	1,095	—	0,984	—
5,6	0,131	0,131	0,085	0,085	1,041	1,046	0,956	0,961
5,9	0,076	0,071	0,050	0,046	0,967	0,955	0,917	0,889

Die Arbeitsbedingungen unserer colorimetrischen Methode der Aluminiumbestimmung sind damit — bis auf die Handgriffe der Farblackbereitung selbst — schon festgelegt.

Nach der Arbeitsvorschrift von Alten, Weiland und Knippenberg[1]) fügt man zwecks Bereitung der Farblacklösung zu der salzsauren Aluminiumlösung die Eriochromcyanin-R-Lösung hinzu, versetzt tropfenweise mit 2 n-Natronlauge, bis die Farbe blauviolett ist, und setzt unter dauerndem Schütteln tropfenweise 0,2 n-Essigsäure hinzu, bis die Farbe von Blauviolett über Gelb gerade nach Rötlichviolett umschlägt. Hierauf fügt man die Pufferlösung hinzu ..... usw.

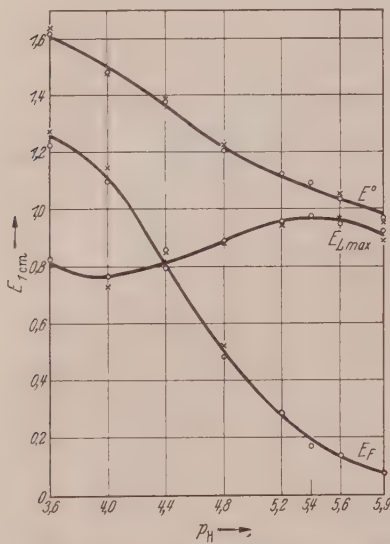


Abb. 17. Siehe Tab. III.

Puffergemisch: 15 *ccm*; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53; Vorbereitung aller Lösungen wie zur Farblackherstellung.

Als wir anfangs in dem sauren p_H-Gebiet von 3,6 einige Versuche mit der ursprünglichen Vorbereitung von Eegriwe[1]) ausführten, haben wir bemerkt, daß die aus einigen Tropfen Laugenüberschuß bei der Neutralisation mit Essigsäure entstandenen Natriumacetatmengen die Zusammensetzung und den p_H-Wert des nachher zugesetzten und in diesem Gebiet sehr wenig Natriumacetat enthaltenden Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisches ganz beträchtlich (bis zum p_H-Wert 4,5) verschoben haben. Um solch eine Störung bei unseren Versuchen auszuschalten, haben wir die oben (S. 104) schon angegebene, sehr vorsichtige Farblackvorbereitung entwickelt, nach welcher ein Laugen- und Säureüberschuß noch weitgehender vermieden wird, als nach der oben erwähnten Vorschrift von Alten. Diese Farblackvorbereitung haben wir sicherheitshalber auch für unsere Versuche und Messungen beim p_H-Wert 5,4 beibehalten, obwohl der p_H-Wert eines Natriumacetat-Essigsäure-Puffergemisches gegen einen kleinen Laugen- oder Säureüberschuß beim p_H-Wert 5,4 weniger empfindlich ist als beim p_H-Wert 3,6.

Die Pufferlösung geben wir nicht nach erfolgter Farblackbildung zum Reaktionsgemisch, sondern lassen den Farblack erst in der Pufferlösung selbst — also z. B. bei dem genau definierten p_H-Wert 5,4 — entstehen. Zu diesem Zweck führen wir die Neutralisation mit 0,2 n-Essig-

[1]) a. a. O.

säure nicht bis zum Erscheinen der rötlichvioletten Farblackfärbung, sondern nur bis zum Erreichen einer blaßgelben Färbung durch und fügen dann die Pufferlösung hinzu.

Durch diese Maßnahmen gewinnen die Bestimmungen viel an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Die Eichkurve.

Die anfangs (S. 104) gegebene Vorschrift zur Farblackbereitung haben wir schon unter Berücksichtigung obiger Ausführungen aufgestellt.

Nach dieser Vorschrift haben wir nun die (E^0-E_F)-Werte für Aluminiummengen von 1 γ bis 15 γ (mit einer Abstufung von je 1 γ Al) aus einer größeren Zahl von Messungen bestimmt. Dabei bestimmten wir den (E^0-E_F)-Wert von z. B. 10 γ Al derart, daß wir zuerst einerseits drei Farblacklösungen aus je 10 γ Al mit 1000 γ, 1250 γ und 1500 γ Eriochromcyanin-R, andererseits drei Farbstofflösungen mit denselben Eriochromcyanin-R-Mengen, aber ohne Aluminium herstellten. Nach 20 Stdn. haben wir dann die E^0-Werte der Farblacklösungen und die E_F-Werte der Farbstofflösungen nach den oben (S. 105) gemachten Angaben gemessen und berechnet. Aus den in Tabelle IV zusammengefaßten Daten erhielten wir so für 10 γ Al den Mittelwert $(E^0-E_F)=0{,}913$.

Tabelle IV.

Eriochromcyanin-R γ	E^0	E_F	E^0-E_F	Gesamtvolumen . 25 *ccm* Aluminium . . . 10 γ Puffergemisch . . 15 *ccm* p_H-Wert . . . . 5,4 Küvettenlänge . 1 *cm* Farbfilter . . S 53
1000	1,023	0,122	0,901	
1250	1,055	0,140	0,915	
1500	1,092	0,168	0,924	
		im Mittel:	0,913	

Die Bestimmung der anderen (E^0-E_F)-Werte wurde in derselben Weise durchgeführt. Die Meßresultate sind in Spalte 2 der Tabelle V (S. 116) zusammengestellt. Daneben findet man in Spalte 4 eine größere Anzahl Einzelbestimmungen von E_F, entsprechend der Eriochromcyanin-R-Menge von 1250 γ. Daraus kann die Streuung (0,13—0,16) eines solchen an und für sich kleinen Meßwertes um den Mittelwert (0,143) gut beurteilt werden. In Spalte 3 findet man diejenigen Einzelwerte von E^0-E_F, die ebenfalls mit 1250 γ Eriochromcyanin-R gewonnen worden sind. Bildet man die Differenz irgendeines zusammengehörigen Wertpaares der Spalten 3 und 4 und vergleicht sie mit dem Wert der Spalte 2, so sieht man, daß auch die Streuung der Einzelwerte von E^0-E_F um ihren Mittelwert ziemlich günstig ist.

Tabelle V.

1	2	3	4
Einwage Al γ	Berechnet E^0-E_F Mittelwert von drei Messungen mit verschiedenen überäquivalenten Eriochromcyanin-R-Mengen	Gemessene Einzelwerte: E^0 (1250 γ) Gesamtextinktion bei der Eriochromcyanin-R-Menge von 1250 γ	Gemessene Einzelwerte: E_F (1250 γ) Farbstoffextinktion von 1250 γ Eriochromcyanin-R
1	0,064	0,190	0,130
1	0,060	0,220	0,150
2	0,145	0,287	0,150
2	0,155	0,285	0,130
3	0,254	0,392	0,132
4	0,347	0,485	0,145
5	0,446	0,585	0,155
5	0,450	0,595	0,135
6	0,530	0,682	0,145
7	0,650	0,785	0,135
7	0,639	0,770	0,135
8	0,713	0,868	0,150
9	0,797	0,935	0,135
10	0,880	1,032	0,160
10	0,880	1,020	0,145
10	0,913	1,055	0,140
11	1,010	1,122	0,130
12	1,080	1,245	0,155
13	1,175	1,320	0,140
14	1,267	1,420	0,140
15	1,350	1,490	0,135
15	1,370	1,520	0,140
		im Mittel:	0,143

Um zu prüfen, ob die gemittelten (E^0-E_F)-Werte den Aluminiummengen tatsächlich direkt proportional sind, trägt man — wie im I. Teil dieser Arbeit[1]) — in einem doppeltlinearen Koordinatennetz die gemittelten (E^0-E_F)-Werte gegen die Aluminiummengen (gemessen in γ) auf und sieht zu, ob die Werte auf einer solchen Geraden liegen, die im Nullpunkt des Koordinatennetzes beginnt. In Abb. 18 (S. 117) ist dies für die Werte der Spalte 2 von Tabelle V durchgeführt. Man erkennt, daß die (E^0-E_F)-Punkte gut auf einer Geraden liegen und daß diese Gerade ganz nahe am Nullpunkt beginnt. Die nach unserer Methode bestimmten (E^0-E_F)-Werte folgen also sehr befriedigend dem Beerschen Gesetz.

[1]) Th. Millner, a. a. O. S. 94/95.

Die Gerade der Abb. 18 stellt die sogenannte Eichkurve unserer Methode dar. Der Verlauf dieser Geraden ist im überäquivalenten Farbstoffgebiet von der Farbstoffmenge, im p_H-Gebiet von 4,6 bis 5,6 von der Acidität weitgehend unabhängig, ist aber an ein Gesamtvolumen der Versuchslösung von 25 *ccm*, an die Anwendung eines Natriumacetat-Essigsäure-Puffers, ferner an eine Küvettenlänge von 1 *cm* sowie an das Farbfilter S 53 des Pulfrich-Stufen-Photometers von Zeiss gebunden. Aus der Streuung der Meßpunkte zu beiden Seiten dieser Geraden kann man die Genauigkeit der Bestimmungen zu $\pm$ 0,25 γ Al abschätzen. Unsere Methode erlaubt somit die Bestimmung einer Aluminiummenge von 15 γ — 1 γ Al mit einem absoluten Fehler von $\pm$ 0,25 γ Al.

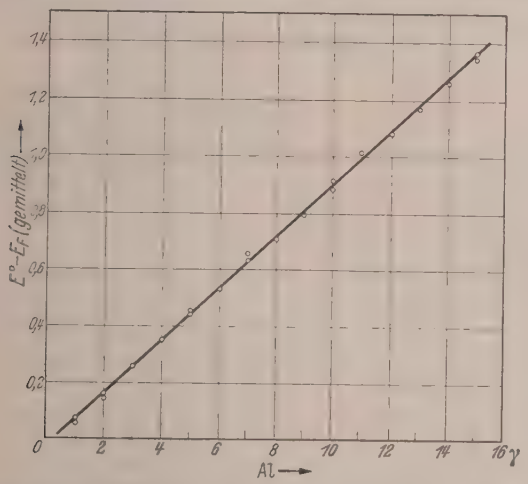


Abb. 18. Siehe Tab. V (S. 116).

Gesamtvolumen: 25 *ccm*; Aluminium: 1—15 γ; Eriochromcyanin-R: 1000—2000 γ; Puffergemisch: 15 *ccm*; p_H-Wert: 5,4; Küvettenlänge: 1 *cm*; Farbfilter: S 53.

Bedenkt man zum Schluß, daß bei den beschriebenen Messungen aus 25 *ccm* einer z. B. 1 γ Al enthaltenden Farblacklösung in die 1 *cm*-Küvette nur ungefähr 2,5 *ccm* Farblacklösung, also eigentlich 0,1 γ Al, gelangt sind, so zeigt dies nicht nur die ausgezeichnete Empfindlichkeit der Reaktion von Eegriwe, sondern weist auch auf die Möglichkeit einer weiteren Verfeinerung dieser Methode hin.

Arbeitsvorschrift.

A. Reagenzien.

1. Eine wäßrige 0,1%ige Lösung von Eriochromcyanin-R konz. (Dr. G. Grübler und Co., Leipzig). Die Farbstofflösung soll mindestens 3 Wochen lang im Dunkeln stehen, bevor sie benutzt wird. Auch weiterhin soll sie im Dunkeln aufbewahrt werden.

2. 2 n-Natronlauge aus Natrium hydricum in rotulis (E. Merck). Die Natronlauge soll in paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden.

3. 0,2 n-Essigsäure.

4. Pufferlösung vom p_H-Wert 5,4; sie enthält im Liter: 14,2 *g* $CH_3 . COONa . 3 H_2O$ (Natriumacetat), 1,74 *g* $CH_3 . COOH$ (Essigsäure).

B. Ausführung der Bestimmung.

In einem 25 *ccm*-Meßkolben fügt man zu der etwa 5 *ccm* betragenden, nicht mehr als 15 γ Al enthaltenden salzsauren Aluminiumlösung aus einer Mikrobürette 1,50 *ccm* Eriochromcyanin-R-Lösung (1) hinzu, versetzt tropfenweise mit 2 n-Natronlauge (2) bis zur Erreichung einer blaßgrauen Färbung, gibt noch einen weiteren Tropfen der 2 n-Natronlauge hinzu und setzt zu der blauviolett gefärbten Lösung unter Schütteln tropfenweise 0,2 n-Essigsäure (3) bis zur Erreichung einer blaßgelben Färbung hinzu. Nun versetzt man die Lösung mit 15 *ccm* Pufferlösung (4) und füllt bis zur Marke auf. So erhält man die Farblacklösung.

Sodann bereitet man in einem 25 *ccm*-Meßkolben genau in derselben Weise eine Farbstofflösung mit ebenfalls 1,50 *ccm* Eriochromcyanin-R-Lösung (1), aber ohne Aluminium.

Beide Lösungen läßt man 20 Stdn. (über Nacht) stehen und bestimmt dann im Pulfrich-Stufenphotometer von Zeiss mit einer 1 *cm*-Küvette und dem Farbfilter S 53 die Extinktion der Farblacklösung (E^0) und die Extinktion der Farbstofflösung (E_F) gegen reines Wasser. Die der Extinktionsdifferenz $E^0 - E_F$ entsprechende Aluminiummenge entnimmt man aus der Eichkurve.

Steht genügend Versuchsmaterial zur Verfügung, so kann man zwecks Erreichung einer größeren Genauigkeit aus zwei oder mehr aliquoten Teilen der Versuchslösung mit verschiedenen überäquivalenten Farbstoffmengen ($E^0 - E_F$)-Bestimmungen ausführen und aus der Eichkurve die dem Mittelwert dieser ($E^0 - E_F$)-Werte entsprechende Aluminiummenge in γ entnehmen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß eine gegebene Aluminiummenge im p_H-Bereich von etwa 4,6 bis 5,6 mit Eriochromcyanin-R in Gegenwart einer Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung einen Farblack bildet, der vielfach stärker gefärbt ist als dies in Gegenwart eines Natriumacetat-Ammoniumacetat-Essigsäure-Puffergemisches der Fall ist.

2. Es wurde an Hand der mit steigenden Farbstoffmengen ermittelten Extinktionskurven der Einfluß der Farbstoffvorbereitung, der Acidität und der Stehzeit auf die Farblackfärbung näher untersucht und zur Erklärung der gefundenen Zusammenhänge die Annahme entwickelt, daß in den wäßrigen Lösungen von Eriochromcyanin-R ein sich langsam

einstellendes, p_H-abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Molekülarten von Eriochromcyanin-R besteht, von welchen zur Farblackbildung — allein oder vorwiegend — nur die stärker gefärbte Molekülart befähigt ist.

3. Es wurde eine genaue Arbeitsvorschrift entwickelt und angegeben, die mit Hilfe der mitgeteilten Eichkurve eine bis auf $\pm 0{,}25\ \gamma$ Al genaue Bestimmung kleinster Aluminiummengen von 15 γ Al bis 1 γ Al ermöglicht.

Ujpest, den 1. November 1937.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Hölemann.

Polarographie. H. C. Gull[1]) hat dieses Untersuchungsverfahren auf Magnesiumlegierungen angewendet, um Aluminium (1—10%), Zink (0—1%), Mangan (0—0,5%) und Blei (0—0,1%) zu bestimmen. Aluminium und Zink können so auch noch ermittelt werden, wenn größere Gehalte vorliegen. Höhere Mangangehalte stören, weil dann durch den Luftsauerstoff höhere Oxyde des Mangans gebildet werden und unlöslich ausfallen. Kupfer war ebenfalls in den Legierungen anwesend, wurde aber nicht berücksichtigt. Der Fehler beträgt bei Aluminium, Zink, Mangan und Blei je etwa $\pm 2\%$ der vorhandenen Menge. Man kann 12 Vollanalysen in 8 Stdn. durchführen. Anstatt die Galvanometerausschläge photographisch zu registrieren, überträgt der Verfasser die Bewegungen des Galvanometers mittels einer photoelektrischen Vorrichtung und eines Verstärkers auf eine Registrierfeder, die sofort die Polarogramme mit Tinte schreibt. Bei Aluminium stört die Tatsache, daß seine Salze bei einem p_H-Wert von etwa 4 hydrolysieren. Man darf die Lösungen aber nur bis zum p_H-Wert von 3,5 ansäuern, weil sonst die Wasserstoffentwicklung einsetzt und es unmöglich macht, die Aluminiumwelle genau auszumessen. Deshalb behandelt der Verfasser 0,8 *g* der Legierung mit 30 *ccm* Wasser und 1,8 *ccm* konz. Salzsäure (oder 18 *ccm* n-Salzsäure) und erwärmt zum Schluß, wenn es nötig ist. Man kühlt ab, setzt 100 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* Bromphenolblau-Indikatorlösung zu. Beim Neutralisieren schüttelt man sehr gut um, damit nirgendwo Aluminiumhydroxyd ausfallen kann. Man neutralisiert zunächst annähernd mit n-Kalilauge, dann sorgfältig bis zum Farbumschlag (Gelb — Grün — Blau, p_H-Wert 3,8) mit 0,1 n-Lauge. Man bringt auf 200 *ccm*, läßt 3—4 Stdn. oder über Nacht stehen, damit sicher kein kolloidales Aluminiumhydroxyd mehr anwesend ist. Während dieser Zeit kann man schon in einem geeignet hergerichteten Gefäß Wasserstoff durch die Flüssigkeit leiten. Vor

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 177 T (1937).

und während der polarographischen Analyse muß dann der Luftsauerstoff sorgfältig ferngehalten werden. Man braucht anschließend nur noch die Tropfelektrode und die Kalomelelektrode einzuführen und kann das Polarogramm aufnehmen. Zweckmäßig sättigt man den Wasserstoff vor dem Einleiten mit Wasserdampf, damit die Lösung während der langen Zeit des Stehens ihre Konzentration nicht zu sehr ändert. Gull benutzt die Kalomelelektrode selbst als Anode. Blei, Zink und Aluminium geben Wellen bei —0,46, —1,06 und —1,7 Volt. Die Manganwelle zeichnet sich kurz vor der Aluminiumwelle ab. Bis zu einem Gehalt von 0,5% Mangan läßt sich das Aluminium trotzdem noch bestimmen, das Mangan jedoch nicht ohne weiteres. Für die Manganbestimmung muß das Aluminium vorher entfernt werden, indem man 0,5 *g* Kaliumacetat zur Lösung gibt, 5 Min. auf einem Wasserbad auf 90—100° erhitzt, kühlt und wieder den Sauerstoff austreibt. Mangan gibt unter diesen Umständen eine ausgeprägte Welle bei 1,5 Volt.

Um Eisen polarographisch zu bestimmen, soll man nach S. G. Michlin[1]) einen p_H-Wert von 5—6 einhalten. Sind die Lösungen stärker sauer, dann setzt man Weinsäure oder Tartrate und Methylrot als Indikator zu und neutralisiert den Säureüberschuß. Wenn Weinsäure oder Seignettesalz zugegen ist, stört ein 50facher oder noch größerer Überschuß an Aluminium die Eisenbestimmung nicht.

J. P. Hochstein[2]) verwendet neuerdings für die Sulfatbestimmung eine Galvanometerempfindlichkeit von 1:30 bis 1:100 und Lösungen, die 0,01 n an Tetramethylammoniumjodid oder Tetraäthylammoniumjodid sind. Nitrat, Nitrit, Kalium, Natrium, dreiwertiges Eisen in Spuren und der Luftsauerstoff stören bei der Aufnahme der Polarogramme nicht.

H. Hölemann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke. E. Einecke und **M. Körnlein. C. Mahr. O. Ripl.**

Der mikrochemische Nachweis des Scandiums läßt sich nach G. Beck[3]) auf folgenden verschiedenen Wegen führen. Lösliche Salze des Scandiums zeigen (ähnlich wie diejenigen der seltenen Erden, des Berylliums, Aluminiums, Galliums[4]) und auch des Indiums, ferner des Zirkoniums und Thoriums, die diese Erscheinung mit besonderen Nuancen und verschiedener Intensität aufweisen) bei ultravioletter Bestrahlung eine grüne Fluorescenz mit Morin, die im Gegensatz zum Gallium durch Alkalifluorid ausgelöscht wird. Im Tageslicht ist die Fluorescenz nur bei größeren Konzentrationen zu beobachten. Die Lösung soll schwach sauer sein. Die Erfassungsgrenze ist 30 γ Scandium/*ccm* im Tageslicht

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1167 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4669 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1444 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3835 (1937). — [3]) Mikrochimica Acta **2**, 9 (1937). — [4]) G. Beck, Mikrochemie **20**, 194 (1935); vgl. diese Ztschrft. **112**, 440 (1938).

und 0,03 γ Scandium/*ccm* im Ultraviolett. Zur Entfernung der störenden Yttererden wird mit überschüssigem Natriumfluorid gefällt, wobei das Natrium-Scandiumfluorid in Lösung bleibt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhält man das reine Scandiumsulfat für die Probe. Ferner ist Scandium aus schwach saurer Lösung mit alizarinsulfosaurem Natrium zu fällen. Mit Aurintricarbonsäure bildet es außerdem einen roten Niederschlag, der zum Unterschied vom Aluminium in Ammoniakwasser mit gelbbrauner Farbe löslich ist. Sodann fällt Luteocobaltinitrat aus Lösungen komplexer Scandiumfluoride einen gelbbraunen krystallinen Niederschlag von $[Co(NH_3)_6]\,[ScF_6]$. Durch diese Reaktion ist eine Unterscheidung von Beryllium, Magnesium, Aluminium und Zirkonium möglich. Es wurden einige Mineralien auf Scandium geprüft. Die von dem Verfasser benutzten Scandiumlösungen wurden durch Aufschließen des norwegischen Thorveitit hergestellt. Wegen aller Einzelheiten muß auf die interessante Originalarbeit verwiesen werden. E. Einecke.

Seltene Erden. Die Trennung der seltenen Erden.

Eine Nachprüfung der elektrolytischen Verfahren von L. F. Yntema und R. W. Ball[1]) durch W. Prandtl[2]) hatte mancherlei Unsicherheiten aufgezeigt, so daß es sehr wünschenswert wurde, die Reduktionsverhältnisse in einer exakten Studie näher kennenzulernen und die besten Arbeitsbedingungen systematisch zu suchen. Diese verdienstvolle Arbeit wurde von A. Brukl[3]) geleistet. In zwei eindrucksvollen Abhandlungen erfahren wir von der Darstellung des Thuliums und Cassiopeiums in verhältnismäßig großer Reinheit, sowie von der Gewinnung von hochprozentigem Europium und gar röntgenspektroskopisch reinem Ytterbium. Der Elektrolyseur ist nebenstehend abgebildet (Abb. 19). Das neugestaltete elektrolytische Reduktionsverfahren nimmt folgenden Verlauf.

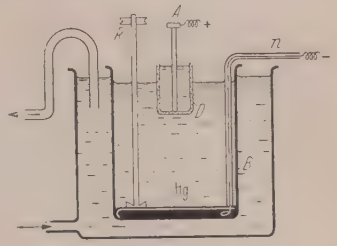


Abb. 19.
B Dickwandiges Becherglas.
Hg = Reinstes Quecksilber.
R = Rührer.
n = Nickelkontakt.
A = Kohlestab.
D = Tonzelle, mit verd. Schwefelsäure gefüllt.
Das Gefäß wird durch fließendes Wasser gekühlt.

Vorschrift für die Europiumfällung. Das Chloridgemisch der Erden wird in 1—2 n-schwefelsaurer Lösung zwischen einer Kathode aus doppelt destilliertem Quecksilber und einer Platin- oder wohlfeileren Kohleanode unter Kühlung elektrolysiert. Katholyt und Anolyt sind zweckmäßig durch ein Diaphragma (Tonzelle) voneinander zu trennen. Um einen möglichst großen Reduktionseffekt zu erreichen, ist die Stromdichte niedrig zu halten (0,01—0,1 Amp./*qcm*). Beträgt der Europiumgehalt mehr als 2%, so lassen sich ohne weiteres hohe Konzentrate von

[1]) Vgl. diese Ztschr. **109**, 48 (1937). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 13 (1932). — [3]) Angew. Chem. **49**, 159 (1936); **50**, 25 (1937).

diesem erhalten. Aus ärmeren natürlichen Mischungen gelingt die Abscheidung nur durch gleichzeitige Fällung eines schwerlöslichen Trägersalzes. Als solches erwies sich wegen der ähnlichen Ionenradien von $Eu^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ das Sulfat des letzteren als besonders geeignet. Die Isomorphie von Europium-, Strontium- und Bariumsulfat konnte kürzlich von L. Pauling[1]) röntgenographisch sichergestellt werden. Die Strontiumchloridlösung wird in etwa zehnfachem Überschuß periodisch zugesetzt, wobei es gleichgültig ist, ob dies in kurzen Intervallen tropfenweise oder in längeren Perioden (15—30 Min.) schußweise erfolgt. Das Aussetzen der Zugabe der Lösung erwies sich als unabhängig von der Kornvergrößerung.

Aus den Strontium-EuropiumII-sulfat-Mischkrystallen, die das Erdmetall günstigenfalls im Verhältnis 1:5 enthalten, erhält man dieses nach der Oxydation durch Glühen an der Luft und Herauslösen mit heißer, halbkonzentrierter Salzsäure.

Es wurden beispielsweise 1,5 kg Samarium-Mutterlaugen mit 10% Samarium, 63% Gadolinium, 4% Terbium, 14% Dysprosium, 0,2% Holmium, 7,0% Yttrium, 0,2% Erbium und 1—1,2% Europium aufgearbeitet. Acht Elektrolysen von je 8 Stdn. Dauer, die mit 0,1 Amp./*qcm* durchgeführt wurden, lieferten nach Entfernung des Strontiumsulfats 40 *g* Oxyde mit 30% Europium, 45% Samarium, 24% Gadolinium, 0,2% Dysprosium und 0,5% Terbium, die nunmehr ohne Zusatz von Strontiumchlorid in einem Volumen von 800 *ccm* neuerlich der direkten Elektrolyse unterworfen werden konnten, wobei die Stromdichte von 0,01 Amp./*qcm* langsam bis 0,1 Amp./*qcm* gesteigert wurde. Dabei wurde bereits ein 85—90%iges Europiumsulfat erhalten. Nach der Reinigung über das Oxalat, um noch vorhandenes Strontium zu entfernen, lieferte die Schlußelektrolyse nach Verglühen des Sulfats 12 *g* 99,40%iges Europiumoxyd mit nur 0,5% Samarium, 0,03% Gadolinium und 0,02% Ytterbium.

Ebenso wie das Europium läßt sich auch das Samarium in Anwesenheit isomorpher Sulfate, z. B. Europium- und Strontiumsulfat, an der Quecksilberkathode niederschlagen. Wegen der größeren Zersetzlichkeit des SamariumII-sulfates ist dieses Verfahren aber zur Trennung von begleitenden Erden nicht geeignet. Die direkte Fällung scheidet ohnehin aus.

Anders ist das Verhalten des Ytterbiums, dessen zweiwertige Oxydationsstufe eine Mittelstellung der Beständigkeit zwischen Europium und Samarium einnimmt. Seine elektrolytische Fällung erleichtert zugleich die Gewinnung von Thulium und Cassiopeium, wodurch sie noch größere Bedeutung erlangt. Nach der stufenweisen Ammoniakfällung findet sich das Ytterbium bekanntlich zusammen mit diesem in dem schwächer basischen Anteil, mit jenem in dem stärker basischen Anteil.

Vorschrift für die Ytterbiumfällung. Die Oxyde der seltenen Erden werden mit Schwefelsäure abgeraucht, da insbesondere keine Chloride vorliegen dürfen; der Rückstand wird in soviel kaltem Wasser gelöst, daß auf 1 *l* 120 *g* Sulfate kommen. Die Lösung soll in bezug auf freie

[1]) H. N. Mc Coy, Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1131 (1937).

Schwefelsäure normal sein, die Stromdichte 0,05 Amp./*qcm* betragen. Nach 2—3 Stdn. ist die Kathode mit einer höheren Schicht von grünem YtterbiumII-sulfat bedeckt. Die Elektrolyse ist alsdann abzubrechen. Der Niederschlag wird rasch filtriert, mit Wasser gewaschen und scharf abgesaugt. Aus den verbleibenden ytterbiumarmen Lösungen läßt sich nach wiederholtem Einengen, Abgießen der überschüssigen Schwefelsäure und Wiederherstellung der vorgeschriebenen Konzentration bei abnehmender Acidität der Rest bis zur Grenze der Löslichkeit des Ytterbiumsulfates abscheiden.

Für die nun anschließende Mischkrystallfällung gibt man nicht wie beim Europium Strontiumchlorid hinzu, sondern man neutralisiert 1, 2 und 3 Stdn. nach Stromschluß je 3 *g* Strontiumcarbonat mit Schwefelsäure und gießt die Suspension sofort in den Elektrolyten. Die wachsenden Strontiumsulfat-Krystalle bauen alsdann YtterbiumII-sulfat mit ein. Nach 5 Stdn. ist auch diese Elektrolyse abzubrechen. Aus dem Niederschlag ist das Ytterbium nach dem oxydierenden Glühen mit konz. Salzsäure herauszulösen. Das mitgegangene Strontium wird durch Schwefelsäure nach längerem Stehen größtenteils gefällt. Das Ytterbium ist als Oxalat rein zu gewinnen.

Aus einem Gemisch von 66% Ytterbium mit Cassiopeium wurde durch direkte Elektrolyse 98%iges YtterbiumII-sulfat erhalten, das nach einer weiteren Elektrolyse röntgenspektroskopisch rein war, d. h. von keiner anderen Erde mehr als 0,1% enthielt. Es konnten ferner durch eine größere Reihe von Elektrolysen (20 in n-schwefelsaurer, 15 in neutraler Lösung und 30 mit Strontiumsulfatzusatz) neben 73 *g* etwa 90%iger Ytterbiumlaugen 232 *g* Yb_2O_3 aus etwa 600 *g* von neun verschiedenen Mischungen mit insgesamt 386 *g* Tu_2O_3 und Cp_2O_3 gewonnen werden; außerdem wurden 156 *g* 93%iges Thuliumoxyd und 40 *g* 90%iges Cassiopeiumoxyd erhalten. Als analytisches Kontrollverfahren diente die quantitative Röntgenspektroskopie, die unmittelbare Bestimmungen von beispielsweise 0,01—30% Europium erlaubt. Bei den Reinheitsprüfungen höherprozentiger Präparate wurden die beigemengten Erden bestimmt. Die Photometrie der Röntgenogramme erfolgte nach dem Verfahren von Ida Noddack[1]). Die optischen Emissionsspektren, die an sich wesentlich empfindlicher sind, boten wegen ihres großen Linienreichtums Schwierigkeiten in der Auswertung und waren außerdem nur in kleineren Konzentrationsbereichen brauchbar. Noch weniger geeignet waren die Absorptionsspektren: so ließ sich die schwache Europiumbande unter 1% nicht mehr ausmessen.

Die Darstellung von YtterbiumII-sulfat durch elektrochemische Reduktion gelingt nach J. K. Marsh[2]) an Kathoden aus amalgamiertem Blei besser als an solchen aus reinem Quecksilber. Wesentlich sind die Reinheit des verwendeten Bleis und die Abwesenheit von sonstigen Schwermetallen. Es wurde beobachtet, daß das in kon-

[1]) Ztschrift. f. anorg. Chem. **225**, 337 (1935). — [2]) Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1367.

zentrierter Lösung verhältnismäßig recht beständige YtterbiumII-sulfat sich rasch zersetzt (Oxydation unter Wasserstoffentwicklung), wenn Verunreinigungen von Schwermetallen (Blei, Quecksilber) in dem festen Salz enthalten sind. Es soll deshalb das feste Salz von Zeit zu Zeit abfiltriert werden. Die Reduktion verläuft erst bei Konzentrationen $> 15\,g\ Yb_2(SO_4)_3/l$ mit brauchbarer Geschwindigkeit. Durch viermalige elektrolytische Fällung ist eine 100%ige Reinheit zu erzielen. Aus einer Cassiopeium-Ytterbiumsulfat-Mischung konnte nach der elektrochemischen Reduktion 95%iges CassiopeiumIII-oxyd erhalten werden. Es wurden 8,6 kg Gadolinit in dieser Weise aufgearbeitet. Es wurde auch versucht, YtterbiumIII-acetat mit Natriumamalgam zu reduzieren und als Sulfat zu fällen. Trotz des guten Reduktionseffektes (die maximale Ausbeute beträgt 95%) ist das Verfahren wegen des großen Natriumüberschusses nicht zu empfehlen. Nach einer erst ganz kürzlich erschienenen Studie von L. Holleck und W. Noddack[1]) ist es möglich, mittels Strontiumamalgams bestimmten Reduktionspotentials alle seltenen Erden in der zweiwertigen Stufe nachzuweisen.

Nachweis und Bestimmung des Ytterbiums. Die zweiwertige Oxydationsstufe gestattet nun nach A. Brukl[2]) den qualitativen Nachweis des Ytterbiums, und zwar sowohl direkt durch die grüne Farbe als auch durch die Reduktion von Jod- oder Kaliumpermanganatlösung. Diese reduzierenden Eigenschaften besitzt allerdings auch das zweiwertige Europium. Wegen seines geringeren Reduktionspotentials läßt es sich aber im Gegensatz zum Ytterbium bereits durch Zink in saurer Lösung reduzieren und so von diesem unterscheiden. Samarium stört hingegen nicht, da das SamariumII-sulfat in Lösung sofort zerfällt und nur in Anwesenheit eines isomorphen schwerlöslichen Krystallisationspartners zur Abscheidung zu bringen ist. Sind Europium und Ytterbium zusammen anwesend, so werden sie zunächst mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./*qcm* gemeinsam nach dem oben beschriebenen Verfahren auf Quecksilber kathodisch gefällt. Nach der Auflösung des Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von möglichst wenig Wasserstoffsuperoxyd wird nochmals elektrolytisch reduziert, wobei die grüne Farbe des YtterbiumII-Ions alsdann einwandfrei zu erkennen ist.

Die leichte Oxydierbarkeit des YtterbiumII-sulfates gestattet ferner seine oxydometrische Bestimmung. Die wegen der außerordentlichen Sauerstoffempfindlichkeit in neutraler Lösung nur 10—15 Min. betragende mittlere Lebensdauer, die sich zwar in saurem Milieu, z. B. n-Schwefelsäure, auf 1 Stde. verlängern läßt, verlangt rasches Arbeiten unter Luftausschluß. Läßt man den Katholyten nach beendeter Reduktion sofort in überschüssige Kaliumpermanganatlösung einfließen, so erhält man trotzdem durch Rücktitration keine guten Werte. Wegen der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs und Quecksilbers ist es andererseits nicht statthaft, die Umsetzung im Elektrolysierbecher direkt vorzunehmen. Auch Kaliumpyrochromat- und Jodlösung sind dafür ausgeschlossen. Einiger-

[1]) Angew. Chem. **50**, 819 (1937). — [2]) a. a. O.

maßen befriedigende Resultate lassen sich aber mit EisenIII-ammoniumsulfat erhalten, indem nachträglich das durch Reduktion gebildete zweiwertige Eisen manganometrisch erfaßt wird. Ausführung: Zur Reduktion der ytterbiumhaltigen Lösung bedient man sich des schon beschriebenen Elektrolyseurs kleineren Formats (100—150 *ccm*), der mit 50—70 *ccm* der zu untersuchenden n-sauren Sulfatlösung, die 0,05—0,20 *g* Ytterbium enthält, gefüllt wird. Das Quecksilber (doppelt destilliert!) muß für jeden Versuch erneuert werden; die Oberfläche soll vollkommen blank sein. Außer seltenen Erden dürfen keine anderen Metalle zugegen sein, die bei der Abscheidung die Überspannung des Quecksilbers herabsetzen würden. Rühren ist nicht erforderlich. Die Stromdichte wird bei sorgfältiger Kühlung (20°) auf 0,1 Amp./*qcm* eingestellt. Die Reduktion ist in 1—1,5 Stdn. beendet. Nach Stromunterbrechung werden sofort 10 *ccm* einer 5%igen Lösung von krystallisiertem Eisenammoniumalaun zugegeben, nachdem die Tonzelle entfernt worden ist. Die Stromzuleitung zur Quecksilberkathode wird herausgenommen und mit wenig Wasser gespült; dann wird umgerührt. Nach 5 Min. langem Stehen wird mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch einen Blindversuch ermittelt man den etwa 0,4 *ccm* betragenden Kaliumpermanganatverbrauch eines ytterbiumfreien Elektrolyten unter denselben Bedingungen. Bei Einwagen von 0,5—0,1 *g* $Yb_2(SO_4)_3$ ist mit Abweichungen von $\pm$ 15 *mg* zu rechnen, d. s. $\pm$ 3 bis $\pm$ 14%! Ähnliche Werte werden auch in Gegenwart anderer, nicht reduzierbarer Erden erhalten. Wenn die Zuverlässigkeit der Methode, deren Fehler mancherlei Ursachen haben (Diffusionsverluste durch die Tonzelle, Außerachtlassung der Spülung derselben, unvollständige Reduktion und teilweise Wiederoxydation u. a.), auch Wünsche übrig läßt, so vermag sie doch besonders zur Unterstützung präparativer Arbeiten wertvolle Dienste zu leisten.

Zur orientierenden Bestimmung kann man sich der Colorimetrie der grünen Lösung bedienen. Störend wirkt dabei die ebenfalls gefärbte Erde des Thuliums (blaßblaugrün) und des Erbiums (blaßrot), die das Ytterbium gewöhnlich begleiten. Die Färbung ist nicht intensiv; sie wird erst von 1,5 *g* Yb_2O_3/l ab brauchbar. Andererseits wird durch die beschränkten Löslichkeiten des YtterbiumII-sulfates (4 *g*/*l* in 0,2 n-Schwefelsäure, 8 *g*/*l* in n-Schwefelsäure und 20 *g*/*l* in 2,5 n-Schwefelsäure) eine obere Grenze gesetzt.

Die elektrolytische Reduktion von EuropiumIII-chlorid hatte wie erwähnt L. F. Yntema[1]) schon durchgeführt. Zur Vermeidung der anodischen Wiederoxydierung hatte er mit einer zweizelligen Anordnung gearbeitet, die wegen ihres großen inneren Widerstandes schon eine hohe Spannung erforderte, um einen Strom von etwa 0,1 Amp. zu erzeugen. Die direkte Gegenüberstellung der Elektroden in einer Zelle führt begreiflicherweise nur zu minimalen Reduktionswirkungen; es sei denn, daß als Anode ein Metall gewählt wird, das mit den entladenen Chlor-Ionen unter Bildung einer schwerlöslichen Schicht reagiert. [Die dadurch

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2782 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 223 (1932).

bewirkte Widerstandserhöhung müßte sich indes sehr schädlich auswirken, ja die fortgesetzte Elektrolyse bald unmöglich machen (E. E.)]. Mit einer einzelligen Versuchsanordnung sind dennoch größere Reduktionseffekte zu erzielen, wenn als Anion ein solches gewählt wird, das bei der Entladung selber oxydiert wird. So gelangte H. N. McCoy[1]) mit Formiat- und Acetatlösungen zum Ziel. Als Kathode diente ihm ebenfalls wie Brukl Quecksilber und als Anode ein dicker Platindraht. Es wurden 50 *ccm* einer 0,1 m-Lösung derart elektrolysiert, daß zur Erzeugung eines Stroms von 0,08 Amp. 6 Volt erforderlich waren. Die Dimensionen der Zelle sind nicht angegeben. Am Quecksilber ist bis zur Reduktion von 75% des EuropiumsIII keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten, der Nutzeffekt also 100%. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfat-Ionen fällt EuropiumII-sulfat aus. Die Trennung des Europiums von anderen seltenen Erdmetallen bzw. seine Reindarstellung gelang McCoy auch durch Reduktion des dreiwertigen Ions auf rein chemischem Wege. Aus einer konzentrierten Lösung der Chloride, die $> 70\%$ Europium enthielt, das durch dreimalige EuropiumII-sulfat-Fällung angereichert worden war, konnte bei der Reduktion der schwach salzsauren Lösung mit Zink und durch Fällung mit konz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd ein krystallisierter Niederschlag von $EuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ erhalten werden, der von anderen Erdmetallen praktisch frei war. Die Beimengungen bestanden hauptsächlich aus Salzen des Neodyms, Samariums und Gadoliniums. Nach doppelter Fällung war das gewonnene EuropiumII-chlorid sogar nahezu spektroskopisch rein. Die Anreicherung des Europiums war durch Reduktion seiner essigsauren Lösung im Zinkreduktor und Auffangen in Magnesiumsulfatlösung erfolgt. Nach 2 bis 3maliger Wiederholung dieses Vorgangs lag ein feines, weißes, reines Salz vor.

Es wurden zwei Krystallformen von EuropiumII-sulfat festgestellt: α) Büschel von Nadeln, die in Federn oder zu Klumpen geballt auftreten und vornehmlich beim Einfließen einer EuropiumII-chloridlösung aus dem Zinkreduktor in eine Magnesiumsulfatlösung oder verdünnte Schwefelsäure beobachtet wurden. β) Sehr kleine, bei starker Vergrößerung nahezu kugelförmige Krystalle von gutem Sedimentationsvermögen, die sich leicht aus der α-Form bilden. Im Gegensatz zu dieser ist sie selbst in 3 n-Schwefelsäure schwer löslich und durch eine große Beständigkeit im trockenen Zustand ausgezeichnet. Von stärkeren Oxydationsmitteln wird EuropiumII-sulfat leicht oxydiert. Lackmusfarbstoff wird gebleicht. Beim Kochen mit einer alkalischen Sodalösung entsteht eine gelbe, kompakte Substanz, in der Europiumcarbonat vermutet wird.

Die Absorptionsspektren von EuropiumII- und -III-chlorid sind durchaus verschieden. Unterhalb 4480 Å findet vollständige Absorption durch die grüngelbe Lösung des ersteren statt. Die Lage des Absorptionsmaximums ist konzentrationsabhängig. Eine etwa m-Lösung von EuropiumII-chlorid zeigt in einer 20 *cm*-Schicht das charakteristische Absorptionsspektrum.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1756 (1935); **58**, 157 (1936).

Das Reduktionspotential des zweiwertigen Europiums ist außerordentlich groß. Es wurde durch Messung der EMK der galvanischen Kette Pt $Eu(OOCH)_3$, $Eu(OOCH)_2$, HCOOH, n-KCl n-KCl n-KCl, Hg_2Cl_2 Hg verschiedener Konzentrationen an $Eu^{\cdots}$ und $Eu^{\cdot\cdot}$ nach der Gleichung $\varepsilon_0 = (V - 0{,}2805) + 0{,}05915$ (1 *g* $Eu^{\cdots}$ $Eu^{\cdot\cdot}$) zu — 0,43 Volt ($\varepsilon_h = -0{,}70$) im Mittel bestimmt, übereinstimmend mit dem von W. Noddack und A. Brukl gemessenen Wert. (Vgl. S. 129/130.) Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Die Reduzierbarkeit des dreiwertigen Europiums gestattete H. N. Mc Coy[1]) eine maßanalytische Bestimmung des Europiums auf jodometrischem Wege nach der Gleichung

$$2\,Eu^{\cdot\cdot} + J_2 \longrightarrow 2\,Eu^{\cdots} + 2\,J'.$$

Die Reduktion des dreiwertigen Europiums zum zweiwertigen entsprechend dem Vorgang

$$Eu^{\cdots} + H \longrightarrow Eu^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$$

erfolgte in einem Jones-Reduktor mittels amalgamierten, granulierten Zinks (150 *g* von 20—30 „mesh") und Salzsäure. Die Grundfläche der Reaktionssäule betrug etwa 25 *qcm*, die Höhe 21 *cm*. Unmittelbar vor jeder Reduktion wurde das Zink mit 0,05 n-Salzsäure unter Schütteln gereinigt und mehrmals damit gespült, so daß es schließlich mit frischer Säure eben bedeckt war. Zur Analyse gelangten anschließend 20 *ccm* einer verdünnten salzsauren EuropiumIII-chloridlösung, die nach dem Durchschreiten der Zinksäule in eine vorgelegte, von Kohlendioxyd durchströmte 0,04 n-Jodlösung flossen, so daß die Mündung des Reduktors unter deren Oberfläche tauchte. Das Auswaschen erfolgte mit 150 *ccm* der schon anfänglich verwendeten verdünnten Salzsäure. Reduktion und Spülung benötigten etwa 20 Min. Ob systematische Studien über die Reduktionsgeschwindigkeit erfolgt sind, ist nicht zu ersehen. Das unverbrauchte Jod wurde mit 0,04 n-Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen. Falls andere, ebenfalls reduzierbare Salze abwesend sind, lassen sich angeblich in Gemischen seltener Erden Europiumgehalte von weniger als 1% noch erfassen. Zur „Prüfung" des Verfahrens wurden indes je 20 *ccm* der salzsauren Lösung eines nicht reinen EuropiumIII-oxyds reduziert und titriert, die nach gut reproduzierbaren Einzelbestimmungen im Mittel 18,10 *ccm* der Jodlösung verbrauchten, entsprechend 0,1685 *g* Eu_2O_3 statt gegebener 0,1730 *g*. Daraus wurde ohne weiteres auf einen Reinheitsgrad des Europiumoxyds von 97,5% geschlossen, also die Zuverlässigkeit der Titrationen, die doch erwiesen werden sollte, als selbstverständlich angesehen. Von einer Gehaltsbestimmung des verwendeten Oxyds auf anderem Wege ist keine Rede. Es wurde seltsamerweise nicht einmal in Erwägung gezogen, von einer Lösung wohlbekannten Europiumgehalts auszugehen. Einen Schluß auf die Genauigkeit der Analyse zu ziehen, war also unstatthaft: die exakte Prüfung des Verfahrens steht vielmehr aus. Es wurden auch Mischungen verschiedener seltener Erden künstlich hergestellt, wie sie etwa in Monazitsanden natürlich vorliegen.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1756 (1935); **58**, 157 (1936).

Nach der Fällung des ebenfalls reduzierbaren Ytterbiums als Natrium-Doppelsulfat und der Entfernung von Eisen, Phosphat und Sulfat erfolgte die Europiumreduktion und Titration. Es wurden beispielsweise 0,0659 *g* und 0,0440 *g* Eu_2O_3 statt „gegebener" 0,0658 *g* und 0,0457 *g* gefunden. Es ist also mit Abweichungen der Relativwerte von etwa 2 *mg*, d. s. etwa 4% unter diesen Bedingungen, zu rechnen. Auch hier erfolgte die Bestimmung mit derselben Voraussetzungslosigkeit wie bei der „Prüfung" des Verfahrens. Immerhin zeigen die Versuche, daß begleitende seltene Erden, sofern nicht andere Ursachen dafür gefunden werden, wenig stören, so daß das jodometrische Verfahren bei bescheidenen Genauigkeitsansprüchen gute Dienste zu leisten vermag. Die Hauptfehlerquelle dürfte die leichte Oxydierbarkeit des zweiwertigen Europiums in der Lösung sein. Tatsächlich ist sie, wie aus irrtümlichen Beobachtungen von G. Urbain und F. Bourion[1]) sowie G. Jantsch, H. Albers und H. Grubitsch[2]) zu schließen war, sehr beträchtlich, was L. F. Yntema[3]) und P. W. Selwood[4]) ebenfalls festgestellt hatten. So wird eine 0,04 m-EuropiumII-chloridlösung durch einen lebhaften Luftstrom schon nach 4 Min. zur Hälfte oxydiert. Der jodometrisch grob verfolgte Oxydationsverlauf zeigte eine Reaktion 1. Ordnung auf. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt, wie zu erwarten war, mit steigender Konzentration ab. Die Einflüsse der Gehalte an Wasserstoff-Ionen (in schwach saurer Lösung fallen basische Salze aus) und Anionen sowie der Temperatur sind nicht studiert worden.

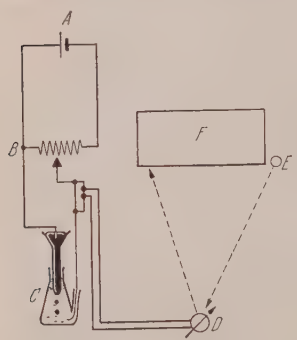


Abb. 20.

A = Akkumulatorenbatterie (4—6 Volt).
B = Walzenbrücke.
C = Elektrolysiergefäß.
D = Spiegelgalvanometer.
E = Lichtquelle.
F = Registrierwalze.

Nachdem es A. Brukl gelungen war, vom Europium, Ytterbium und Samarium Salze der zweiwertigen Stufe elektrolytisch darzustellen, war es naheliegend, auch die elektrochemische Reduzierbarkeit der dreiwertigen Ionen der Metalle der übrigen seltenen Erden zu versuchen. Die darauf gerichteten Bemühungen von W. Noddack und A. Brukl[5]) waren von vollem Erfolg. Die Reduktionen wurden an 0,01 m-luftfreien Sulfatlösungen studiert, die aus im allgemeinen röntgenspektroskopisch reinen Oxyden (weniger als 0,05% jeder begleitenden Erde) nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindem Glühen hergestellt wurden. Die Messung der Reduktionspotentiale erfolgte mit einer dem Polarographen von J. Heyrovsky[6]) prinzipiell ähnlichen Apparatur (Abb. 20) mittels der Quecksilbertropfelektrode.

[1]) Compt. rend. **153**, 1155 (1911). — [2]) Monatsh. f. Chem. **53—54**, 305 (1929). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2782 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 223 (1932). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 1145 (1935). — [5]) Angew. Chem. **49**, 533 (1936); **50**, 362 (1937). — [6]) W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II, S. 261 (1936).

Eine theoretische Überlegung zu der Beziehung zwischen der Spannung x und der Stromstärke y führte zu der Gleichung:

$$x = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\frac{Ly}{k'}}{c - \frac{y}{k}}.$$

Erklärung: R, T, F = bekannte thermodynamische Größen; L = molarer Lösungsdruck der amalgamierten Metallatome; c = Konzentration der Lösung; k, k′ = Konstanten. Die Formen der Stromspannungskurve hängen davon ab, ob die Entladungsarbeiten der Elementarladungen der $Me^{\cdots}$-Ionen gleich (siehe Kurve I in Abb. 21) oder verschieden (siehe Kurven II—V in Abb. 21) sind. Liegen die verschiedenen Entladungsstufen eines mehrfach geladenen Ions einander sehr nahe, so resultieren Kurven der Formen III und IV. Ein Verlauf der Stromspannungskurve der Gestalt V würde schließlich die Verschiedenheit aller drei Entladungsarbeiten anzeigen. Aus der Breite der Stufen ist zu ersehen, ob eine oder mehrere Ladungen angegeben werden (Abb. 21).

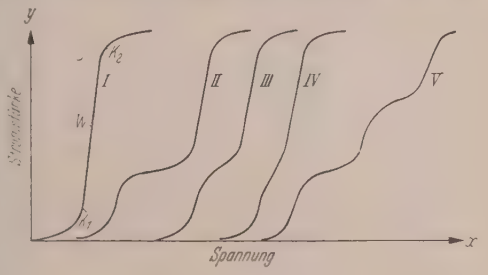


Abb. 21.

Sind die Konstanten der Spannungsfunktion bekannt, so läßt sich aus der Stromstärke und der Spannung auf die Ionenkonzentration der Lösung schließen. Wegen der Ähnlichkeit der Konstanten der meisten Metalle kann man auch — dem polarographischen Prinzip entsprechend — aus der einem beliebigen Metall bekannter Konzentration entsprechenden Höhe einer Stufe unbekannte Konzentrationen anderer Metalle ableiten. Die Meßfehler betrugen bei den Kurven mit weit auseinander liegenden Stufen nur etwa 2,0 mVolt, in anderen ungünstigeren Fällen bis 4 mVolt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (S. 130) zusammengestellt.

Die Differenz $\varepsilon_r - \varepsilon_a$ ist ein Ausdruck für die Stabilität der zweiwertigen Stufe der Erden. Es fallen in dieser Hinsicht die Elemente Europium, Ytterbium und Samarium als die beständigsten auf, die sich auch schon in Form der Sulfate ihrer zweiwertigen Ionen darstellen ließen. Nächstbeständig dürften die entsprechenden Salze des Scandiums und Gadoliniums sein.

Unter Vernachlässigung der für alle Erden vermutlich ähnlichen negativen Amalgamierungsarbeiten stellt die Summe $(\varepsilon_r - 2\,\varepsilon_a)$ ein Maß der Basizität dar. Die graphische Darstellung zeigt einen nahezu linearen Abfall von der am stärksten basischen Lanthanerde bis zur Neodymerde; ein ähnlicher Abfall erfolgt vom Terbium bis zum Cassiopeium. Zwischen

Reduktions- (ε_r) und Abscheidungspotential (ε_a) der Erden in Volt

Ordnungszahl	Symbol	ε_r	ε_a	$\varepsilon_r - \varepsilon_a$	$\varepsilon_r + 2\,\varepsilon_a$
21	**Sc**	— 1,630	— 1,790	**0,160**	— 5,210
39	Y	— 1,795	— 1,880	0,085	— 5,555
57	La	— 1,935	— 2,040	0,105	— 6,015
58	Ce	— 1,905	— 2,010	0,105	— 5,925
59	Pr	— 1,875	— 1,990	0,115	— 5,855
60	Nd	— 1,870	— 1,960	0,090	— 5,790
62	**Sm**	— 1,720	— 2,010	**0,290**	— 5,740
63	**Eu**	— 0,710	— 2,510	**1,800**	— 5,730
64	**Gd**	— 1,810	— 1,955	**0,145**	— 5,720
65	Tb	— 1,830	— 1,925	0,095	— 5,680
66	Dy	— 1,800	— 1,905	0,105	— 5,610
67	Ho	— 1,790	— 1,885	0,095	— 5,560
68	Er	— 1,770	— 1,875	0,105	— 5,520
69	Tu	— 1,770	— 1,850	0,080	— 5,470
70	**Yb**	— 1,430	— 2,005	**0,575**	— 5,440
71	Cp	— 1,755	— 1,820	0,065	— 5,395

beiden Reihen liegen die Elemente Samarium, Europium, Gadolinium, deren Entladungsarbeiten ähnlich sind. Diese Untersuchung bestätigt damit ferner aufs neue die auf chemischem und physikalischem Wege früher stets gefundene Dreigruppeneinteilung der seltenen Erden.

Zum qualitativen Nachweis von Spuren der seltenen Erden ist nach den Untersuchungen von M. Servigne[1]) die in einer mit einem Edelgas und Quecksilberdampf unter vermindertem Druck [0,01—1 mm[2])] gefüllten elektrischen Entladungsröhre auf einer geeigneten Trägersubstanz erzeugte Luminescenz vortrefflich geeignet. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß eine starke Abhängigkeit der Energieverteilung der von Luminophoren emittierten Bandenspektren von der Temperatur besteht, so daß in für jedes lumineszierende Metall bestimmten Bereichen nur die sichtbaren Gebiete leuchten. Als Trägersubstanz ist Calciummolybdat oder -wolframat geeignet, die beide nicht spektroskopisch rein zu sein brauchen. Das Entladungsrohr aus Pyrexglas ist zum Zwecke des Nachweises der seltenen Erden auf 120—150° zu erwärmen und mit einer Spannung von etwa 100 Volt zu bedienen, wobei der Strom bis zu 0,3 Amp. steigen darf. Die seltenen Erden lassen sich auf diese Weise in Verdünnungen von $< 1\ \gamma/g$ spektroskopisch direkt erkennen oder photographisch registrieren, wozu höchstens 1 g Substanz in dünner Schicht verwendet zu werden braucht. Die gleichzeitige Anwesenheit

[1]) Compt. rend. **203**, 1247 (1936); **204**, 863 (1937). — [2]) Bei größeren Drucken von etwa 0,1 bis zu einigen Millimetern Quecksilber tritt an Stelle der Kathodolumineszenz die Photolumineszenz, deren Spektren im allgemeinen verschieden sind.

verschiedener seltener Erden beeinträchtigt die Intensitäten der charakteristischen Luminescenzen nicht, sofern die Einzelkonzentrationen unterhalb 10 γ/g bleiben. Es treten aber Störungen auf, wenn jene sich sehr unterscheiden. Das Luminescenzverfahren gestattet also den gleichzeitigen Nachweis mehrerer seltener Erden, die in natürlichen Gemischen bekanntlich immer in Gruppen auftreten, z. B. Samarium, Europium und Gadolinium zusammen, und dieses erlangt daher eine besondere Bedeutung für die Mineralanalyse. Seine Empfindlichkeit übertrifft wegen der außerordentlich viel größeren Oberfläche eines pulverförmigen Luminophors gegenüber einer Perle die mikroskopische Luminescenzmethode von M. Haitinger[1]) bei weitem. E. Einecke.

Der elektrochemischen Bestimmung seltener Erden ist eine Arbeit von G. Jantsch[2]) gewidmet. Titrationen mit Natronlauge ließen sich wegen der nicht genügenden Unlöslichkeit der Hydroxyde an der Antimon-Antimonoxyd-Elektrode nicht durchführen. Dagegen konnten die Nitrate, Chloride und Sulfate sowohl in neutralen als auch in schwach sauren Lösungen nach vorhergehender Fällung als Oxalate bestimmt werden, nachdem man diese nach der Filtration direkt oder den Oxalatüberschuß mit Permanganat potentiometrisch titriert hatte. Dieses Verfahren ist für farbige Erden von besonderer Bedeutung. Auf das Yttrium und die Ytterbiumerden ist es wegen der größeren Löslichkeit der Oxalate nicht anwendbar. Nach einer anderen Methode gelang die Titration neutraler Nitratlösungen wie folgt: Die zu untersuchende Lösung wurde mit einer kleinen, gemessenen Menge 0,1 n-Quecksilber(I)-nitrat-Lösung versetzt und mit eingestellter Natriumoxalatlösung unter Verwendung eines frisch amalgamierten Kupferdrahtes als Elektrode titriert. Von der verbrauchten Oxalatlösung kam der mit dem Quecksilber(I)-nitrat umgesetzte Anteil in Abzug. Es ergaben sich für die Ceriterden (Lanthan, Praseodym, Neodym), Samarium und Yttrium gute Werte. Ein größerer Gehalt an Fremdsalzen störte die Bestimmungen nicht.

Es wurden vom selben Verfasser auch die folgenden Leitfähigkeitstitrationen versucht: Bei der maßanalytischen Bestimmung mittels Natronlauge wurden zu 100 *ccm* destilliertem Wasser 0,8—1,0 *ccm* 0,5 n-Natronlauge gegeben; die erhaltene Lösung wurde auf eine zwischen 70—90° C liegende Temperatur erwärmt, die während der ganzen Messung beibehalten wurde. Zur Sättigung mit dem jeweils sich bildenden Hydroxyd wurde eine Suspension desselben vorher zugesetzt. Alsdann erfolgte unter Beobachtung der Leitfähigkeitsänderungen die Zugabe der Chloridlösung aus einer Mikrobürette. Die Genauigkeiten der Bestimmungen betrugen bei Konzentrationen von etwa $5\,g/l \sim 99\%$. Auch auf der Oxalatgrundlage ist eine Leitfähigkeitstitration gut durchführbar. Es wird wie oben verfahren, nur statt der verdünnten Natronlauge eine Lösung von Natriumoxalat vorgelegt, die mit dem Oxalat der zu bestimmenden seltenen Erde gesättigt ist. Der Maßstab der graphischen Darstellung

[1]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **142**, 339 (1933). — [2]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 77 (1937).

soll so gewählt werden, daß die beiden Geraden einen möglichst spitzen Winkel bilden. Die Fehler betragen etwa 0,7%.

Mittels einer Glaselektrode und der gesättigten Kalomel-Bezugselektrode studierten J. A. C. Bowles und H. M. Partridge[1]) die Hydroxydfällungen der seltenen Erden sowie des Thoriums mit 0,1—0,2 m-Natronlauge. Die Salze waren mit Ausnahme derjenigen des Neodyms, die etwas Praseodym enthielten, spektroskopisch rein. Es wurden etwa 0,01 m- Lösungen titriert. Es zeigte sich, daß die Fällungen in der Reihenfolge CerIV, Thorium, Ytterbium, Neodym, Praseodym, CerIII, Lanthan erfolgten, und zwar entstanden die Trübungen in Chloridlösungen erst bei kleineren Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen als in Sulfatlösungen. In ersteren bildeten sich auch zunächst kolloide Fällungen. Die experimentell ermittelten p_H-Werte und die für vollständige Fällungen erforderlichen Äquivalente Lauge sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen (p_H) der beginnenden und Lauge-Äquivalenzzahlen (n) der vollständigen Fällung seltener Erden.

Salz	p_H	n
$La_2(SO_4)_3$	7,61	3,89
$LaCl_3$	8,03	2,76
$Ce_2(SO_4)_3$	7,07	4,32
$Nd_2(SO_4)_3$	6,73	3,75
$NdCl_3$	7,40	2,57
$Pr_2(SO_4)_3$	6,98	3,33
$Yb_2(SO_4)_3$	6,16	4,14
$Th(SO_4)_2$*)	3,91	3,02
$(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$*) . .	2,75	2,69
$Ce(SO_4)_2$	2,65	—

*) Zusätzlich etwa 0,1 n-Schwefelsäure.

Eine Besonderheit zeigte das Lanthan: nachdem etwa die Hälfte der zur völligen Fällung nötigen Natronlauge zugegeben war, trat bei weiterem Zusatz von Natronlauge ein Knick in der Kurve auf, und die Lösung reagierte wieder sauer. Die Verfasser vermuten die Bildung eines komplexen Sulfates. Ähnlich verhielten sich die Sulfate von CerIII, Praseodym und Neodym, während das Sulfat des Ytterbiums sich als normal erwies.

Nach den Titrationskurven zu urteilen, ist die fraktionierte Hydroxydfällung zur Trennung der seltenen Erden nicht geeignet, wenn die p_H-Werte der beginnenden Fällung zu nahe beieinander liegen. Daher ist es nur möglich, die an den Enden der genannten Basizitätsreihe stehenden Metalle aus Mischungen für sich zu fällen. So ließ sich die Scheidung von CerIV und Lanthan in der Tat mit einer quantitativ befriedigenden

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 124 (1937).

Genauigkeit durchführen. Es wurden beispielsweise 30 *ccm* 0,01134 m-$Ce(SO_4)_2$-Lösung, die in bezug auf Schwefelsäure 0,1418 normal war, mit 30 *ccm* einer 0,01 m-$La_2(SO_4)_3$-Lösung gemischt und mit soviel Natronlauge versetzt, daß der p_H-Wert 5,78 erreicht war. Auf diese Weise wurden statt 0,0978 *g* Lanthan 0,0971 bzw. 0,0976 *g* gefunden.

Eine präparative Trennung des Yttriums von den Ytererden führten H. C. Fogg und L. Hess[1]) nach folgendem Verfahren aus: Das Oxydgemisch der seltenen Erden wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak nahezu neutralisiert und verdünnt. Dann wurde so viel Ammoniumsulfat zugegeben, daß eben keine Fällung eintrat, und anschließend 0,1–0,05 Äquivalent Harnstoff zugesetzt, der sich nach Untersuchungen von H. H. Willard und N. K. Tang[2]) sowie von Willard und H. C. Fogg[3]) sowohl zur Bestimmung und Trennung des Aluminiums als auch für die quantitative Analyse des Galliums eignet. Unter Rühren wurde ferner auf 90–95° erwärmt und die Lösung 6–8 Stdn. bei dieser Temperatur stehen gelassen, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde abgesaugt. Das Filtrat wurde mit weiterem Harnstoff versetzt und wieder wie vorher behandelt. Diese fraktionierten Fällungen, die durch die langsame und gleichmäßige Ammoniakbildung aus dem Harnstoff ermöglicht werden[4]), wurden so oft wiederholt, bis die spektroskopische Prüfung der Lösung kein Erbium mehr anzeigte. Diese Methode ist angeblich mindestens so gut wie die Nitratschmelze[5]), die Chromat-[6]) und basischen Nitratverfahren[7]) und scheint den Ferricyanid[8]) und Cobalticyanidmethoden[9]) überlegen zu sein. Zur Prüfung dienten Lösungen von Yttrium- und Erbiumnitrat mit Spuren anderer seltener Erden sowie ferner Gemische der Oxyde der Yttererden mit 2—3% Thorium. Aus den mittleren, aus den Sulfaten berechneten Atomgewichten der einzelnen Fraktionen konnten deren Gehalte an Erbiumoxyd berechnet werden. Den Verlauf zweier Fraktionierungen und deren Wirkungsgrad zeigt die Tabelle auf S. 134.

Eine hochempfindliche Tüpfelreaktion zum Nachweis des Cers ist von Leonid Kuhlberg[10]) veröffentlicht worden. Die neue Probe beruht auf der katalytischen Oxydation des Leukomalachitgrüns durch CerIII, IV. Die Empfindlichkeit ist sehr groß: die Grenze des Nachweises liegt bei einer Verdünnung von $< 1:300000$. Bei Abwesenheit störender Verbindungen wird das Cer durch einige Tropfen n-Kalilauge als CerIII-Hydroxyd gefällt, 3–5mal mit Wasser gewaschen und mit der Lösung des Reagenses (1% Leukomalachitgrün in 2%iger Schwefelsäure, ausgehend von einer im Dunkeln aufzubewahrenden

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1751 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1190 (1937). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1197 (1937). — [4]) E. A. Werner, Journ. Chem. Soc. London **113**, 84 (1918). — [5]) C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 182 (1908). — [6]) C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 757 (1912). — [7]) H. C. Holden und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**, 1418 (1914). — [8]) A. J. Grant und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 933 (1917). — [9]) J. P. Bonardi und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 2642 (1915). — [10]) Mikrochemie **21**, 35 (1936/37).

Trennung von Yttrium und Erbium durch fraktionierte Fällungen als basische Sulfate

1. Gemisch: Yttrium + Erbium			2. Gemisch: Yttrium + Erbium + Thorium		
Fraktion	Menge *g*	Er_2O_3 %	Fraktion	Menge *g*	Er_2O_3 %
0	100,6	58,0	0	540,0	27,9
1	21,3	73,8	2	18,3	54,6
3	11,3	66,5	3	22,7	51,7
5	5,3	64,8	5	49,7	39,6
7	8,2	59,7	7	35,8	32,8
10	18,7	24,0	9	31,7	23,2
			11	211,3	11,8

Lösung von 0,1 *g* Leukobase in 5 *ccm* 40%iger Essigsäure) getüpfelt. Grün- bis Blaufärbung erweist die Anwesenheit von Cer.

Ist damit zu rechnen, daß beim Zugeben der Lauge Silber, Cadmium, Thallium, Mangan oder Kobalt als Hydroxyde ausfallen, so ist vorher mit 10%iger Kaliumcyanidlösung zu versetzen. Sind größere Mengen von Thorium zugegen (Th : Ce > 100 : 1), so ist dieses mit einigen Tropfen konz. Kaliumferrocyanidlösung zu fällen und mit überschüssiger Kaliumcyanidlösung zu versetzen.

In Anwesenheit von Silber-, ThalliumI- und Erdalkalimetallsalzen ist folgendermaßen zu verfahren: Es werden 0,2 *ccm* der auf Cer zu prüfenden Lösung mit 2—3 Tropfen einer Lösung von Natriumchlorid und Natriumsulfat versetzt. Das Dekantat wird neutralisiert und mit 2—3 Tropfen einer Lösung von Kaliumferrocyanid gemischt; alsdann werden etwa 0,5 *ccm* 10%ige Kaliumcyanidlösung und 3—4 Tropfen Kalilauge zugegeben. Nunmehr erst wird filtriert und der Rückstand getüpfelt.

Ferner wird die Anwendung des Cernachweises auf komplizierte Gemische und besonders Mineralien erörtert.

Einige Farbreaktionen seltener Erden mit Alkaloidchlorhydraten beschreibt F. M. Semiakin[1]). Vierwertiges Cer ergibt in ammoniakalischer Lösung mit Morphiumhydrochlorid eine dunkelschokoladenbraune Fällung, dreiwertiges Cer unter denselben Bedingungen eine hellbraune. LanthanIII und Thorium zeigen unter gleichen Umständen keine Reaktion. Es werden verschiedene Ausführungsmöglichkeiten des Cernachweises mitgeteilt.

1. CerIV-sulfat oder CerIII-nitrat auf einige Körnchen Morphiumhydrochlorid gießen und Ammoniak zugeben.

2. Zu 0,1—1,0%iger Lösung von Morphiumhydrochlorid eine 0,01 bis 0,00001 m-Lösung von CerIV-sulfat oder CerIII-nitrat zufügen, dann tropfenweise mit 25%iger Ammoniaklösung versetzen.

[1]) Compt. Rend. Doklady (russ.) **14**, 115 (1337).

3. Eine Mischung von Morphium- und Cersalzlösung mit Ammoniaklösung überschichten, so daß eine scharfe Grenze entsteht. Es bildet sich ein brauner Ring aus.

4. Tüpfelreaktion. 1 Tropfen 10^{-5} m-Lösung von CerIV-sulfat auf ein mit 0,1—1,0%iger Morphiumhydrochloridlösung getränktes Filter bringen, antrocknen lassen und mit Ammoniakwasser wieder befeuchten oder in Ammoniakgas halten; oder ein Körnchen Morphiumhydrochlorid mit einer Lösung von CerIV-sulfat befeuchten und in Ammoniakgas halten.

Es sind in allen Fällen etwa $< 10^{-5}$ bis 10^{-6} *g* Cer je Kubikzentimeter nachweisbar. Die Färbungen in Reagensgläsern und auf Filtrierpapier bleiben unter allmählichem Abblassen mehrere Tage lang erhalten.

Cocain- und Cinchoninhydrochlorid geben mit Cer, Lanthan und Thorium sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen keine Reaktion. Brucin erzeugt in essigsaurer CerIV-lösung eine beständige Rotfärbung, die sich tagelang hält. Die Reaktion ist von der mit dem Nitrat verschieden. Das Brucin wird in Essigsäure gelöst und die Reaktion in schwach saurer Lösung angestellt. Bei großen Verdünnungen ist die Farbe rot, bei höheren Konzentrationen orangerot. CerIII-nitrat, Thoriumnitrat und Lanthannitrat zeigen in essigsaurer Lösung keine Reaktion. Bei CerIV erscheint die rote Farbe bis zu 10^{-6} *g/ccm*. In alkalischem Medium fällt CerIV als dunkelbrauner Niederschlag aus, während CerIII, Thorium und Lanthan weiße Fällungen ergeben. Die Tüpfelreaktion ist unempfindlich, sie ist nur bis 10^{-3} *g/ccm* deutlich. Wird Filtrierpapier, das mit CerIV und Brucinhydrochlorid gefärbt ist, der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt, so ändert sich die Farbe von Rot in Hellblau und Lilabräunlich. Nachweisgrenze 10^{-4} Mol/*l*.

Die Reaktion von Morphiumhydrochlorid mit Cer erklärt sich vielleicht durch die Oxygruppen des Alkaloids, die wie diejenigen der Polyphenole wirken. Die Reaktion des CerIV mit Brucin könnte durch eine Oxydation des letzteren bewirkt werden.

E. Einecke und M. Körnlein.

Wismut. Die Bestimmung des Wismuts durch Fällung des Phosphates aus salpetersaurer Lösung wird durch gleichzeitig anwesende Schwefelsäure gestört. Wie W. R. Schoeller und D. A. Lambie[1]) gezeigt haben, enthält in diesem Falle das Wismutphosphat stets etwas Sulfat. Die dadurch hervorgerufenen positiven Fehler gehen nach anhaltendem Glühen in negative über, da ein Teil des Sulfates sich zersetzt und Wismutoxyd hinterbleibt. Die Autoren schlagen daher vor, das Wismut zuerst mit Natriumcarbonat anstatt mit Ammoniumcarbonat auszufällen. Dadurch soll das Mitfallen von basischem Sulfat neben dem basischen Carbonat weitgehend herabgesetzt werden, so daß nach dem Lösen des Niederschlags in Salpetersäure das Wismut in der nunmehr praktisch sulfatfreien Lösung ohne Störung als Phosphat ausgefällt werden kann. An dieser Stelle möchte der Berichterstatter darauf hinweisen, daß man durch

[1]) Analyst 62, 533 (1937).

einmalige Fällung als Wismut-Chrom-Rhodanid[1]) das Wismut auch aus einer sulfathaltigen Lösung in einer guten Wägungsform abscheiden kann und daß das von Schoeller und Lambie vorgeschriebene Umfällen heute nicht mehr erforderlich ist. Die in der besprochenen Arbeit gegebene ausführliche Anweisung zur Abtrennung des Wismuts aus Erzen soll jedoch hier im Auszug wiedergegeben werden: Eine Menge des gepulverten Erzes, die etwa 0,3 *g* Bi entspricht, wird mit starker Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung behandelt. Die Lösung wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft, mit konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne gebracht. Durch zweimaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure führt man die Nitrate in die Chloride über. Der Trockenrückstand wird mit 5 *ccm* starker Salzsäure behandelt, worauf nach dem Verdünnen mit 20 *ccm* heißem Wasser vom Unlöslichen abfiltriert und mit n-Salzsäure nachgewaschen wird. Das Filtrat wird mit 1—2 *g* dünnem, reinem Eisendraht bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit und dann noch 20—30 Min. länger gekocht, worauf man mit heißem Wasser so weit verdünnt, daß die Lösung weniger als 0,5 n-sauer ist. Die abgeschiedenen Metalle wäscht man mit heißem Wasser und dekantiert durch ein Filter, in dem eine kleine Eisenspirale liegt. Nachdem man alles Metall wieder im Becherglas gesammelt hat, löst man es in warmer Brom-Salzsäure auf. Das Filtrat des Eisenniederschlags untersucht man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf vollständige Fällung. Ein etwaiger Niederschlag (A) wird abfiltriert und aufbewahrt. Die Lösung der Metalle in Brom-Salzsäure befreit man durch Eindampfen vom Brom und leitet nach dem Verdünnen Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünnter, schwefelwasserstoffgesättigter Salzsäure gewaschen, in das Fällungsgefäß zurückgebracht und 1 Stde. lang auf einer geheizten Platte mit einer Lösung von gelbem Natriumsulfid behandelt, wodurch Arsen und Antimon in Lösung gehen. Der unlösliche Sulfidniederschlag wird auf das vorher gebrauchte Filter abfiltriert und mit heißer 3%iger Natriumsulfidlösung gewaschen. Durch diese Behandlung geht gewöhnlich etwas Wismutsulfid in Lösung. Es wird dadurch wieder abgeschieden, daß man das Filtrat nach Zusatz von 10—15 *g* Ammoniumsulfat kocht und dann absitzen läßt. Ein hier etwa entstehender Niederschlag wird abfiltriert und zusammen mit dem Niederschlag A des ersten Filtrates mit Salpeter-Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abgeraucht. Dann wird die noch warme Säure zuerst mit Schwefelsäure (1:1), später mit n-Schwefelsäure verdünnt, das Bleisulfat abfiltriert und im Filtrat das Wismut colorimetrisch bestimmt. [Bei der colorimetrischen Bestimmung des Wismuts mittels Thioharnstoffs[2]) wäre die Abscheidung des Bleies nicht nötig!]

Die mit Natriumsulfid ausgezogenen Sulfide werden in das Becherglas zurückgebracht; das Filter wird mit heißer Salpetersäure (1:1) gereinigt und der Niederschlag mit konz. Salpetersäure so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hat und etwa abgeschiedener Schwefel helle, durch-

[1]) C. Mahr, Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 313 (1932). — [2]) C. Mahr, diese Ztschrft. **94**, 161 (1933); **97**, 96 (1934).

scheinende Tropfen gebildet hat. Man filtriert nun, notfalls durch einen kleinen Pfropf aus Filtermasse, wäscht mit 5%iger Salpetersäure nach, neutralisiert mit Natriumcarbonat, fügt noch 1 *g* Natriumcarbonat im Überschuß sowie etwa 0,5 *g* Kaliumcyanid hinzu (um Silber und Kupfer in Lösung zu halten) und kocht kurz auf. Der vollständig abgesetzte Niederschlag wird gesammelt, mit 2%iger cyanidhaltiger Natriumcarbonatlösung gewaschen und in der eben ausreichenden Menge Salpetersäure gelöst. (Es ist empfehlenswert, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Wismut zu prüfen und einen etwaigen Niederschlag von Wismutsulfid der colorimetrischen Bestimmung zuzuführen.) Die dann vorliegende Wismutlösung, deren Volumen nicht mehr als 100 *ccm* betragen soll, wird nun bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak (1:1) versetzt, mit 2 *ccm* konz. Salpetersäure geklärt, zum Sieden erhitzt und für je 0,25—0,3 *g* Wismut mit 30 *ccm* einer 10%igen Lösung von Diammoniumphosphat in der Weise gefällt, daß man zuerst sehr allmählich, später etwas schneller das Fällungsreagens aus einer Bürette zutropfen läßt. Nachdem man die Lösung mit heißem Wasser auf 300 *ccm* verdünnt hat, läßt man den krystallinen Niederschlag in der Wärme 1 Stde. lang absitzen, filtriert ihn dann in einen Porzellanfiltertiegel und wäscht ihn mit heißer, 2%iger, mit einigen Tropfen Salpetersäure im Liter angesäuerter Ammoniumnitratlösung aus. Dann glüht man über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners und wägt den Niederschlag ($BiPO_4$) aus. C. Mahr.

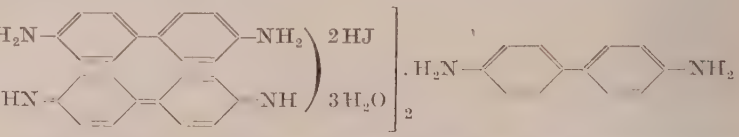
Aluminium. In einer Arbeit von A. K. Babko[1]) sind zwei Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums in Silicaten beschrieben. Nach dem üblichen Aufschluß und der vollständigen Entfernung der Kieselsäure fällt man nach der einen Arbeitsweise das Aluminium zusammen mit dem Eisen in der Siedehitze mittels Natriumhydroxyds aus, wobei die Rotfärbung von Phenolphthalein die vollständige Fällung anzeigt. Den Niederschlag löst man dann in eingestellter Säure auf, verhindert die Hydrolyse des gebildeten Aluminiumsalzes durch zugesetztes Natrium- oder Kaliumoxalat, fügt Magnesiumchloridlösung zu und titriert den Säureüberschuß zurück. Von der so bestimmten Gesamtmenge an Aluminium und Eisen muß man die anderweitig bestimmte Eisenmenge abziehen. Das Verfahren dürfte wegen der Adsorption des Alkalis am Aluminiumhydroxyd nicht sehr genau sein. Das zweite, vom Verfasser selbst als weniger genau bezeichnete Verfahren benutzt die jodometrische Bestimmung der durch Hydrolyse der Aluminiumsalze entstehenden freien Säure mittels der Jodid-Jodatreaktion. Hierbei wird die mit Kaliumoxalat versetzte Lösung, unter Verwendung von Methylrot als Indikator und unter Zusatz von Magnesiumchlorid gegen Ende der Reaktion, neutralisiert, dann mit Kaliumjodid sowie einer bekannten Menge Kaliumjodat versetzt und schließlich mit Calciumchlorid gekocht. Man entfärbt die Lösung mit Thiosulfat, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod. Aus dem Unterschied zwischen der da-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 891 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**. I, 4999 (1937).

durch angezeigten und der verwendeten Jodatmenge läßt sich das Aluminium berechnen.

In einer Arbeit von T. H. Whitehead, J. P. Clay und C. R. Hawthorne[1]) wird der Einfluß des Anions zugesetzter Kalium- oder Natriumsalze auf die potentiometrische Titration von Aluminium mittels Natronlauge[2]) untersucht. In allen Fällen wird ein p_H-Wert von 7 schon vor Zusatz der theoretisch erforderlichen Menge Natronlauge erreicht. Dieser Minderverbrauch wächst in der Reihenfolge der Anionen vom Nitrat über das Acetat, Sulfat, Succinat, Tartrat, Oxalat zum Citrat. C. Mahr.

Eine Reaktion des Kupfers mit Benzidin und eine neue Methode der Bestimmung von Kupferspuren war Gegenstand neuer Versuche von G. Spacu und C. G. Macarovici[3]). Veranlassung dazu gab eine Arbeit von A. Tettamanzi[4]), worin dieser behauptete, daß diese von G. Spacu[5]) gefundene Reaktion für das Kupfer nicht spezifisch sei. Das mit Benzidin und Kaliumjodid erhaltene blaue Produkt sei nicht das komplexe Amin [Cu Bzd J_2], sondern eine Verbindung merichinoider Natur. Es bestehe aus zwei Mol. desselben Typus, wie die von W. Schlenk[6]) durch Einwirkung des Chlors auf Benzidin erhaltene Verbindung, und 1 Mol. Benzidin, habe also die Formel:



Trotz aller von A. Tettamanzi zur Erklärung dafür vorgebrachten Tatsachen können G. Spacu und C. G. Macarovici durch ihre Versuche beweisen, daß obige Reaktion dennoch für das Kupfer spezifisch ist, und zwar im Falle sehr verdünnter Lösungen. Sie zeigen ferner, daß die Reaktion mit Benzidin in Gegenwart von Jodkalium noch viel empfindlicher ist als die von ihnen schon früher gefundenen und beschriebenen Reaktionen[7]), wie auch die des Jods mit Benzidin allein. Man kann noch bei Kupfersalzlösungen mit einer Verdünnung von 1 Teil Cu auf 2000000 Teile Wasser durch Zusatz von 2—3 Tropfen 2—3%iger alkoholischer Benzidinlösung (oder 1—2 *ccm* gesättigter wäßriger Lösung von Benzidinacetat) und ½—1 *ccm* 0,5 n-Kaliumjodidlösung einen bleibenden, wenn auch schwachen, blauen Niederschlag erhalten. Hingegen ist schon bei einer im Verhältnis 1:100000 verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium-Lösung nur noch eine bläuliche, rasch wieder verschwindende Färbung zu beobachten. Bei Anwendung von

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1349 (1937). — [2]) W. D. Treadwell und M. Zürcher, Helv. Chimica Acta **15**, 980 (1932). G. Jander und K. F. Jahr, Kolloidchem. Beihefte **43**, 295 (1936). — [3]) Atti Accad. Sci. Torino **72**, XV (1936/37). — [4]) Atti Accad. Sci. Torino **69**, I, 197 (1933/34); vgl. diese Ztschrft. **104**, 287 (1936). — [5]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 284 (1922); vgl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924). — [6]) Ann. der Chem. **363**, 313 (1908); vgl. diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [7]) Diese Ztschrft. **102**, 350 (1935).

wäßriger Benzidinacetatlösung sind die in Jodlösungen verschiedener Verdünnung auftretenden Färbungen intensiver und von längerer Dauer.

Bei vergleichsweiser Ausführung der Kupferreaktion mit Benzidin in Gegenwart von J′ bzw. SCN′, SeCN′, Br′, Cl′, F′, CNO′ und CN′ konnte festgestellt werden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion in Gegenwart von J′ am größten ist und gegen das Chlor-Ion hin immer geringer wird. Sind Fluor-Ionen in der Lösung anwesend, dann reagiert das Kupfer überhaupt nicht mehr mit Benzidin, welche Konzentration an Kupfer man auch anwenden mag. Setzt man CNO′ zu, dann erhält man bei Verdünnungen bis zu 1 Cu : 10000 H_2O einen violetten Niederschlag, bei noch weiterer Verdünnung nur violette Färbungen, die sich erst nach mehreren Stunden in Form von schwachen, violett gefärbten Niederschlägen absetzen.

Alle in Gegenwart der oben angeführten Anionen (außer CN′) aus Kupfer und Benzidin erhaltenen Fällungen bzw. Färbungen halten sich unbegrenzte Zeit, während die durch alleinige Einwirkung von Jod auf Benzidin entstehenden Färbungen nach kurzer Zeit wieder verschwinden.

CN′ führt Cu˙˙ in Cu˙ und weiter in den ungefärbten Komplex $Cu(CN)_4'''$ über, woraus sich erklärt, daß die in Anwesenheit von Kaliumcyanid in sehr verdünnten Kupfersalzlösungen auftretenden Färbungen ebenfalls rasch verschwinden und auch der in weniger verdünnten Kupferlösungen ausfallende blaue Niederschlag sich in einem Überschuß von Cyankalium auflöst.

Die von den Verfassern nicht bestrittene Tatsache, daß in einer konzentrierten Kupfersalzlösung das aus dem Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Jod mit Benzidin eine merichinoide Verbindung zu bilden vermag, ist der Grund dafür, daß das sich gleichzeitig abscheidende Amin [Cu Bzd J_2] nicht zur Bestimmung des Kupfers durch direkte Wägung geeignet erscheint. Ebenso führt das Veraschen des Gemisches zu Kupferoxyd infolge der Flüchtigkeit des dabei entstehenden Kupferjodids nicht zum Ziel.

Durch Behandeln des blauen, quantitativ filtrierten Niederschlags mit Ammonium- oder Natriumsulfid kann jedoch das Kupfer als Sulfid ausgefällt und durch Glühen in Oxyd übergeführt werden. Dessen Gewicht entspricht bei den Versuchen der Verfasser genau dem Kupfergehalt der ursprünglichen Lösung, wodurch der Beweis erbracht ist, daß der mit Benzidin und Kaliumjodid erhaltene blaue Niederschlag sämtliches vorher in Lösung befindliche Kupfer enthält.

Eine mikrogravimetrische Methode, bei welcher Rhodanammonium statt des Jodkaliums angewendet wird, ermöglicht die Bestimmung des Kupfers durch direkte Überführung des gebildeten Amins [Cu Bzd $(SCN)_2$] in Kupferoxyd auch für den Fall, daß dieses Amin durch Benzidin oder durch eine Verbindung merichinoider Natur verunreinigt ist.

Die von G. Spacu[1]) in den Jahren 1924—1927 mit dem Benzidin

[1]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **2**, 187 (1924); **3**, 285 (1926/27); siehe auch diese Ztschrft. **67**, 31 (1925/26).

erhaltenen und beschriebenen komplexen Amine bilden die Grundlage für eine von J. B. Matutano[1]) ausgearbeitete Serie von Bestimmungsmethoden für die Metalle Hg, Zn, Cd und Cu.

Eine im zweiten Teil der Arbeit Tettamanzis vorgeschlagene mikrovolumetrische Methode, die es erlaubt, das Kupfer indirekt aus der Menge des im Amin $[Cu\,Py_2(SCN)_2]$ enthaltenen Rhodans zu ermitteln, hält G. Spacu für nicht empfindlicher als seine auf der Wägung des gesamten Amins beruhende mikrogravimetrische Methode[2]). Schließlich ist erwähnt, daß auch J. Golse[3]) für die Bestimmung extrem kleiner Mengen Kupfer sich der Bildung dieses Amins bedient hat, indem er den Überschuß des nicht in Reaktion getretenen Rhodans volumetrisch mit Hilfe einer der üblichen Methoden bestimmt. O. Ripl.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Mehl und Getreide. Zu dem Problem der Feuchtigkeitsbestimmung in Getreide nimmt A. Köster[4]) Stellung. Er stellt fest, daß die Wasserbestimmung von Mais bei 105° im Trockenschrank erst nach 24 Stdn. konstante Werte liefert. In Apparaten mit strömender Luft kann man bei 105° schon nach 4 Stdn., bei 130° schon nach 1 Stde. brauchbare Werte erhalten.

B. Miczyńska und K. Miczyński[5]) haben als Unterscheidungsmerkmal für die polnischen Weizensorten die Phenolfärbung der Körner und Ähren herangezogen. Die Verfasser gingen in der Weise vor, daß sie die Ähren in Reagensgläsern 24 Stdn. lang in 1%ige Phenollösung brachten. Danach wurden die Ähren mit Wasser abgespült, auf Filtrierpapier gelegt und getrocknet. Nach 24 Stdn. wurde dann die Intensität der Phenolfärbung am trockenen Material bestimmt. Die Verfasser geben für 96 Weizensorten die erhaltenen Färbungen an.

A. Listowski[6]) hat sich mit der Unterscheidung der Gerstensorten durch die Phenolfärbung der Körner befaßt. Zur Ermittelung der Phenolfärbung wurden die Körner 24 Stdn. in destilliertem Wasser eingeweicht, dann wurden sie in Petrischalen auf Fließpapier gebracht, das mit 2%iger Phenollösung getränkt war. Nach 6—7 Stdn. wurde beobachtet. Es wurden sowohl polnische als auch deutsche, österreichische, französische, englische, tschechische, dänische und finnische

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 346 (1937). — [2]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 296 (1922); vgl. diese Ztschrft. **64**, 332 (1924). — [3]) Bull. Soc. chim. de France [4], **49**, 84 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 449 (1932). Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **69**, 247 (1931); vgl. diese Ztschrft. **94**, 132 (1933). — [4]) Mühle **74**, 363 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 310 (1937). — [5]) Angew. Bot. **18**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 687 (1937). — [6]) Angew. Bot. **18**, 142 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 687 (1937).

Züchtungen untersucht. Bezüglich der Unterscheidung der einzelnen Sorten sei auf das Original verwiesen.

Über Phenolfärbung und Carotinoidgehalt von Weizen und ihre Verwendung zur Sortenunterscheidung berichtet J. Voss[1]). Zur Herstellung des Carotinoidauszugs werden folgende beiden Arbeitsgänge empfohlen: 1) 20 *g* geschrotete Körner werden in einer 200 *ccm*-Glasstopfenflasche mit 100 *ccm* farblosem Gasolin (D 0,650—0,670) übergossen und dann $^3/_4$ Stde. im Schüttelapparat geschüttelt. Über Nacht läßt man stehen, gießt dann ab, filtriert durch ein gewöhnliches, dann durch ein gehärtetes Filter unter Bedecken des Trichters. 2) 20 *g* Schrot werden in einer 200 *ccm*-Glasstopfenflasche mit 2 *ccm* Ammoniak (D 0,910), 10 *ccm* Alkohol (95%ig) und 3 *ccm* Wasser versetzt. Man schüttelt kräftig und läßt dann 10 Min. stehen. Jetzt gibt man 100 *ccm* Gasolin (siehe oben) zu und schüttelt 10 Min. lang. Über Nacht läßt man dann stehen und schüttelt hierauf nochmals 20 Min. im Schüttelapparat. Nach kurzem Stehen wird filtriert und das Filtrat im Dunkeln zentrifugiert. Die Farbbewertung der Carotinoidauszüge wurde mit dem Leifo-Photometer durchgeführt. Die Phenolfärbungen wurden sowohl am ganzen Korn als auch an den Hüll-, Deck- und Vorspelzen, an der Ährenspindel und dem obersten Halmteil vorgenommen. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß sich die deutschen Weizensorten infolge ihres verschiedenen Carotinoidgehalts in 4 Sortengruppen einteilen lassen. Durch den Jahrgang des Getreides, durch Herkunft und Extraktionsmethoden sind jedoch Schwankungen bedingt. Auch die Phenolfärbungen gestatten die Aufstellung von bestimmten Sortentypen. Herkunft und Alter der Pflanzenteile beeinflussen in gewisser Hinsicht die Phenolreaktion. Wahrscheinlich ist die den Sorten eigene Phenolreaktion unter Mitwirkung von Fermenten zustande gekommen.

Eine neue Methode zum Erkennen von Cerealienmehlen für sich allein und in Mischungen durch die „Agarplatten"-Methode beschreiben P. N. Bhargava und K. V. Giri[2]). Hiernach wird das feingepulverte Mehl in kochendes Wasser gebracht, nach 1 Min. abgekühlt und die Lösung durch Musseline gegeben. Die notwendige Agarlösung wird durch Behandeln von Agar mit Wasser im Autoklaven hergestellt und dann mit Acetat- bzw. Phosphatpuffer auf einen p_H-Wert von 4,6 bzw. 6,8 gepuffert. Von dem Mehlauszug und der Agarlösung werden gleiche Teile gemischt, und zwar so, daß das Gemisch 1% Agar bzw. 0,4% Mehl enthält. Es wird nun in Petrischalen gegossen. Auf die nach dem Abkühlen fest gewordenen Platten gibt man Tropfen einer 0,1%igen Takadiastase- oder Speichellösung (1:5) und läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf übergießt man die Platte mit 0,005 n-Jodlösung, läßt 3—5 Min. einwirken, gießt dann die Jodlösung ab, wäscht mit Wasser und beobachtet nach 3—5 Min. die Zonen, die sich um die

[1]) Angew. Bot. **18**, 149 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 687 (1937). — [2]) Journ. Indian Inst. Sci. Ser. A **19**, 53 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4877 (1937).

Diastasetropfen gebildet haben. Die Verfasser unterscheiden nach der Farbintensität nachfolgende 3 Mehlgruppen:

Gruppe	Mehlart	Farbige Zonen bei Verwendung von		
		Speichelamylase (p_H-Wert = 6,8)	Malzamylase (p_H-Wert = 4,6)	Takadiastase (p_H-Wert = 4,6)
I.	Weizen Mais „Jowar" „Bajra"	Zentrale farblose Zone, umgeben von tiefblauem Ring	Zentrale dunkelgrüne Zone, umgeben von diffusem violettem Ring	Zentrale blaue Zone, umgeben von violettem Streifen
II.	Reis „Ragi" Gerste	Zentrale farblose Zone, umgeben von tiefviolettem Ring	Zentrale tiefblaue Zone, umgeben von diffusem violettem Ring	Zentrale violette Zone, umgeben von violettem Streifen
III.	Kartoffel	Farblose Zone	Zentrale farblose Zone, umgeben von diffusem violettem Ring	Zentrale farblose Zone, umgeben von hellgrünem Ring, sowie von einem violetten Streifen

Die Methode ist auch anwendbar bei Material, das durch Kochen oder sonstige Eingriffe im mikroskopischen Bild verändert ist.

Mit der quantitativen mikroskopischen Analyse von Lebensmitteln, insbesondere mit der Bestimmung von Roggen, Weizen und Gerste nebeneinander und mit der Bestimmung von Mischungen aus gemahlenen Haferflocken hat sich J. G. A. Griffiths[1]) befaßt. Der Verfasser gibt eine Beschreibung von der Anwendung der Lycopodium- und Teilchenzählmethode auf die quantitative Analyse von ternären Gemischen. Die Zählmethode wird in der Weise durchgeführt, daß eine Mischung von der Substanz und von Lycopodium in bestimmten Mengen mikroskopisch ausgezählt wird, indem die Gesamtzahl von Stärkekörnern, die einen Durchmesser von über 10 μ aufweisen, ermittelt wird. Getrennt hiervon wird die Zahl der Stärkekörner mit Kernspalte und der Stärkekörner, deren Durchmesser größer als 40 μ und 50 μ ist, festgestellt. Durch Heranziehung von selbstbereiteten Standardgemischen läßt sich der Roggengehalt und dergl. ermitteln. In Roggenstärke wurden vom Verfasser 5—11% Stärkekörner angetroffen, die bei einem Durchmesser von über 10 μ eine Kernspalte besaßen. 6,5—9% der Körner waren größer als 40 μ, während bei Weizenstärke eine wesentlich geringere Menge an Stärkekörnern einen über 40 μ liegenden Durchmesser besaß (etwa 1 in 300).

K. Schmorl[2]) hat das Hektolitergewicht des Getreides als

[1]) Analyst **62**, 510 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 26 (1937).

Wertmaßstab für seine Güte einer Kritik unterzogen. Das Hektolitergewicht ist abhängig von einer Summe von Einzelfaktoren. Es wird erniedrigt durch hohen Feuchtigkeitsgehalt und großen Schalenanteil, während Trockenheit und Stärkegehalt das Gewicht erhöhen. Nach dem Verfasser ist das Hektolitergewicht, summarisch aufgefaßt, zwar ein orientierender Bewertungsmaßstab; da sich jedoch die beeinflussenden Faktoren mitunter überschneiden, läßt sich aus dem Gewicht allein niemals auf einen Faktor schließen.

Zur Frage der chemischen Charakteristik der Eiweißstoffe einiger Getreidearten nimmt N. W. Romenski[1]) Stellung. Der Verfasser hat die Methode von D. D. van Slyke[2]) zur Analyse von Eiweißsubstanzen, die reich an Kohlenhydraten sind, wie Hafer- und Gersteneiweiß, herangezogen. Die Methode von H. C. Eckstein und H. S. Grindley[3]), die eine Trennung der Eiweißstoffe von den Kohlenhydraten ermöglichen soll, führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Nach C. Neuberg und J. Kerb[4]) kann zwar das Eiweiß aus 0,1%igen salzsauren Hydrolysaten durch Quecksilber-Soda-Fällung vollständig gebunden werden, der Stickstoff war jedoch aus dem Quecksilberniederschlag nicht restlos zu befreien. Nach der Methode von T. S. Hamilton, W. B. Nevens und H. S. Grindley[5]) wird als Folge des Kochens mit 20%iger Salzsäure eine erhöhte Stickstoffmenge aus den Huminstoffen gefunden, so daß bei der Methode van Slyke eine Heißbearbeitung mit starken Säuren zu vermeiden ist. Der Stickstoffgehalt im Hafer ist sehr schwankend, und zwar hängt er wie auch der Gehalt an eiweißartigen, stickstoffhaltigen Substanzen von den Kulturbedingungen ab.

Über die Carotinoide von Gelbmais (Yellow corn) berichten G. L. Clark und J. L. Gring[6]). Der Arbeit liegen spektrographische Untersuchungen zugrunde. Die Verfasser bezweckten festzustellen, inwieweit die Gehalte an Carotin, Kryptoxanthin und Xanthophyll mit der Kornart variieren. Es zeigt sich, daß schadhafte Körner wesentlich mehr Carotin und Kryptoxanthin liefern als die entsprechenden gesunden Varietäten. Dasselbe gilt für den Xanthophyllgehalt. Diese Überlegung führte zur Bildung eines Quotienten aus Carotin- und Xanthophyllgehalt. Dieser Quotient war bei gesundem Mais stets höher als bei schadhaftem Mais.

Die direkte Stärkebestimmung empfiehlt Th. von Fellenberg[7]) in folgender Form: Als Reagenzien werden benötigt eine Calciumchloridlösung (1 Gew.-Teil geschmolzenes Calciumchlorid + 1 Gew.-Teil Wasser), Alkohol von 60 Vol.-% und eine 0,2 n-Kaliumchromatlösung. Arbeitsvorschrift: 0,2 *g* Substanz werden 2mal mit 10 *ccm* 60%igem Alkohol in einem Reagensglas geschüttelt und dann in einer Gerberzentrifuge abgeschleudert. Der Rückstand wird bei stärkearmem Material mit 5 *ccm*,

[1]) Arch. Sci. biol. (russ.) **37**, 495 (1935): durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3890 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 254 (1913). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **37**, 373 (1919). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 659 (1914): **56**, 79 (1917). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **48**, 249 (1921). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 271 (1937). — [7]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 111 (1937).

bei stärkereichen Stoffen mit 10 *ccm* Chlorcalciumlösung 5 Min. lang unter Umrühren mit einem Glasstab aufgekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 50 oder 100 *ccm*, gießt durch Seidengaze und zentrifugiert oder saugt durch Asbest ab. Von dem Zentrifugat oder Filtrat werden 10—25 *ccm* (je nach Stärkegehalt) in einem Reagensrohr (18 *mm* Durchmesser) tropfenweise bis zur Braunfärbung mit 0,1 n-Jodlösung versetzt. Man zentrifugiert die ausgeflockte Stärke ab, dekantiert und wäscht den Rückstand 2mal mit 10 *ccm* 60%igem Alkohol. Den Rückstand schüttelt man mit 1 *ccm* Wasser auf, kocht die Hauptmenge der Flüssigkeit weg, wobei die Stärke in Lösung geht und das Jod entweicht. Dann wiederholt man das Auskochen mit 1 *ccm* Wasser nochmals. Die erhaltene Stärkelösung wird durch Zentrifugieren von Trübungen getrennt, dann gewogen und auf 4 *g* mit Wasser ergänzt. Man zentrifugiert jetzt wieder stark (10 Min. bei 2500 Touren), gießt die klare Lösung ab und verwendet 1—2 *ccm* zur Verbrennung mittels Bichromats und Schwefelsäure. Im Vorversuch versetzt man 1 *ccm* Stärkelösung mit 1 oder 2 *ccm* Bichromatlösung und 6 *ccm* konz. Schwefelsäure. Wird die Lösung olivgrün und innerhalb 1 Min. nicht grasgrün, so genügt die Bichromatmenge; andernfalls, wenn die Lösung ausgesprochen grün wird, muß noch mehr Bichromatlösung zugesetzt werden. Im Hauptversuch versetzt man 1—2 *ccm* Stärkelösung mit der im Vorversuch ermittelten Menge Bichromatlösung und anderthalb bis zweimal so viel konz. Schwefelsäure. Nach dem Umschwenken läßt man 15 Min. stehen. Nunmehr verdünnt man unter Kühlen mit der 20fachen Menge Wasser, und zwar auf die Schwefelsäuremenge bezogen, setzt etwa 0,2 *g* Kaliumjodid zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat in der üblichen Weise. 1 *ccm* n-Bichromatlösung = 6,75 *mg* Stärke. R. Strohecker.

Prüfung und Untersuchung von Wasser. Einen Apparat zur Bestimmung des Geruchs von Wasser empfiehlt W. B. Hart[1]). Bezüglich der Konstruktion des Apparats sei auf die zahlreichen Abbildungen im Original verwiesen. Besondere Sorgfalt wird der Bestimmung des „Schwellenwertes" gewidmet.

Zur Bestimmung von in Wasser gelöstem Stickstoff empfehlen N. W. Rakestraw und V. M. Emmel[2]) ein Verfahren, das im ganzen an Zeit $1^1/_4$ Stdn. beansprucht. Das Verfahren zerfällt in zwei Abschnitte: In die Entfernung des Gases aus dem Wasser und in die Bestimmung des Stickstoffs. Die Entfernung des Gases aus dem Wasser wird durch wiederholtes Versprühen des Wassers in eine evakuierte Kammer bewirkt. Das erhaltene Gasvolumen wird auf seinen Sauerstoff- und Stickstoffgehalt hin untersucht. Dann läßt man das Gas mit Phosphor bzw. Lithium reagieren, wodurch der Sauerstoff bzw. der Stickstoff erfaßt wird, und bestimmt das zurückbleibende Gasvolumen manometrisch. Einzelheiten, besonders über die Apparatur, sind im Original nachzulesen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 243 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 344 (1937).

Zur colorimetrischen Bestimmung des Aluminiums im Wasser empfehlen G. Gad und K. Naumann[1]) folgende beiden Arbeitsvorschriften: 1. Zu 50 *ccm* Wasser gibt man nacheinander unter Umschwenken 1 *ccm* 10%ige Gummi arabicum-Lösung, 2 Tropfen 10%ige Cyankaliumlösung, 1 *ccm* 0,1%ige Hämatoxylinlösung in 1%iger Essigsäure und 1 *ccm* kalt gesättigte Ammoniumcarbonatlösung. Nach 15 Min. wird 1 *ccm* 30%ige Essigsäure zugefügt. Man vergleicht dann die Färbung mit derjenigen von gleich behandelten Standardlösungen (0,05; 0,1; 0,2; 0,5 *mg* Al im Liter). 2. Die zweite Methode bedient sich des alizarinsulfosauren Natriums. In 50 *ccm* Wasser löst man 0,1—0,2 *g* festes Natriumthiosulfat und setzt dann nacheinander 1 *ccm* Alizarinreagens (0,1 *g* alizarinsulfosaures Natrium + 100 *ccm* Wasser + 100 *ccm* 3%ige Essigsäure), 1 *ccm* 20%ige Kaliumbicarbonatlösung und nach 10 Min. 1 *ccm* 30%ige Essigsäure zu und vergleicht die Färbung. Der Thiosulfatzusatz soll die Eisenstörung beseitigen, was bis 5 *mg* Fe_2O_3 im Liter möglich ist.

A. Schnorf[2]) wurde ein Patent zur Bestimmung der überschüssigen Menge an Oxydationsmitteln in gereinigtem Wasser erteilt. Die Bestimmung erfolgt durch Ermittlung der elektromotorischen Kraft unter Verwendung einer positiven Elektrode, die von einem Elektrolyten angegriffen wird, z. B. Zink, und einer negativen Elektrode aus poliertem Metall, z. B. Kupfer. Auf anderem Wege wird die elektromotorische Kraft einer Stromquelle von bekannter Intensität gemessen, indem man eine Wasserprobe zu Hilfe heranzieht, die keine Oxydationsmittel enthält. Der durch das Milliampèremeter fließende Strom ist der Menge des Oxydationsmittels proportional. Ein zweites Patent[3]) des Verfassers behandelt das gleiche Thema, und zwar wird die elektromotorische Kraft unter Ausnutzung der Potentialdifferenz zwischen zwei in gleicher Tiefe eingetauchten Elektroden gemessen. Die eine Elektrode ragt in das überschüssiges Oxydationsmittel enthaltende Wasser, die andere Elektrode in Wasser, dessen Oxydationsmittelüberschuß vorher entfernt worden ist. Diese Beseitigung wird durch Filtrieren des Wassers über Adsorptionskohle erreicht.

H. B. Schulhoff und H. Heukelekian[4]) empfehlen eine Methode zur Bestimmung der Brauchbarkeit eines Wassers für Trinkzwecke unter Anwendung der direkten Beimpfung: Zu 50 *ccm* der Wasserprobe gibt man 1 *ccm* einer sterilen wäßrigen 20%igen Kaolin- oder Infusorienerde-Aufschwemmung, dann wird 20 Min. lang bei 2500 Umdrehungen je Minute zentrifugiert und jetzt bis auf 5 *ccm* dekantiert. Mit diesem Rückstand beimpft man Eosin-Methylenblau-Krystallviolett-Agarplatten und bebrütet 18—36 Stdn. bei 37°. Die Colikeime werden hierbei zu 70% von Kaolin niedergeschlagen.

---

[1]) Gas- u. Wasserfach **80**, 58 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4543 (1937). — [2]) A. P. 2069562; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4000 (1937). — [3]) F. P. 807869; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4000 (1937). — [4]) Journ. Americ. Water Works Ass. **28**, 1963 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3845 (1937).

Mit der photometrischen Ausführung der Diphenylaminreaktion zur Bestimmung geringer Mengen von Nitraten in Wasser hat sich A. W. Trofimow[1]) befaßt. Am empfindlichsten auf Nitrat ist die Reaktion bei einer Schwefelsäurekonzentration von 73 Gew.-Prozent im Reaktionsgemisch und bei einem Verhältnis von Diphenylamin zu Nitrat von etwa 100:1. Bei diesen Verhältnissen kann noch eine absolute Menge von 10^{-5} *mg* nachgewiesen werden. Für sehr geringe Konzentrationen verwendet man eine Diphenylaminlösung, die 10 *mg* Diphenylamin auf 1 l 89%ige Schwefelsäure enthält. Das Reagens ist mit Wasser im Verhältnis 5:2 zu verdünnen. Der Chlorgehalt muß beim Versuch und bei den zum Vergleich heranzuziehenden Standardlösungen ausgeglichen werden, jedoch darf der Chlorgehalt 10‰ nicht übersteigen. Schwefelsäure beeinflußt praktisch die Färbung nicht bis 100‰, Bicarbonat bis 1‰, Sublimat bis 3‰. Bildung und Zersetzung des Farbstoffs wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt, und zwar wird die Zersetzung stärker beschleunigt als die Bildung. Es ist deshalb notwendig, daß bei Versuchs- und Standardlösung unter ganz gleichen Bedingungen gearbeitet wird. Durch die Verwendung von Photoelementen wird die Genauigkeit gefördert.

F. W. M. Jaffé und J. C. Harral[2]) weisen darauf hin, daß bei der bakteriologischen Untersuchung des Schwimmbeckenwassers neben dem Colitest besonders bei colifreiem Frischwasser die Agar-Keimzahl als Kennzeichen der Infektion durch Haut-, Speichel- und Schleimhautkeime nicht zu entbehren ist. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. M. Hartmann. K. Fresenius.

Die Bestimmung des Pyritschwefels in Steinkohlen ist schon vielfach bearbeitet und umstritten worden, weil es bis heute noch keine Methode gibt, nach der man nur den als Pyritschwefel vorhandenen Schwefel in Steinkohlen feststellen kann. Mit den Oxydationsmethoden erhält man wohl Werte, die, wenn keine Abscheidung von elementarem Schwefel stattgefunden hat, den Pyritschwefel dann richtig wiedergeben, wenn kein organisch gebundener Schwefel mit erfaßt worden ist. Diese Oxydationsmethoden sind in letzter Zeit von W. Mantel und W. Radmacher[3]) ausführlich auf ihre Zuverlässigkeit nachgeprüft worden. Dabei wurde wieder bestätigt, daß nach der Methode von A. R. Powell und S. W. Parr[4]) (Oxydation mit Salpetersäure) Werte erhalten werden, die bei verschiedener Behandlungsdauer und wechselnden Temperaturen ziemlich gut unter sich übereinstimmen, aber meistens nicht gut mit den aus dem Pyriteisen (FeS_2) errechneten Werten, die ausnahmslos über den gefundenen lagen. Es wurden außerdem zahlreiche Versuche mit dem

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 756 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4409 (1937). — [2]) Baths, Bath Eng. **4**, 64 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4409 (1937). — [3]) Berg- und Hüttenmänn. Ztschrft. „Glückauf" **44**, 989 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 67 (1932).

Reduktionsverfahren unternommen, nach dem der Pyritschwefel der Kohlen durch nascierenden Wasserstoff reduziert und der gebildete Schwefelwasserstoff in Cadmiumacetatlösung aufgefangen und titriert wird. Zur Verwendung gelangte eine mit Tetrachlorkohlenstoff vorbehandelte Kohle, der jeweils 50 *mg* Pyrit von bekanntem Pyritschwefelgehalt zugesetzt wurden. Zur Reduktion wurden Zink und Salzsäure mit gutem Erfolg verwendet. Versuche, die anstelle von Zink mit Zinn, Ferrum reductum, Aluminiumgrieß oder Devardalegierung ausgeführt wurden, ergaben unbefriedigende, vom theoretischen Wert abweichende Zahlen. Das gleiche war der Fall, wenn bei der Reduktion mit Zink absichtlich zugesetzte Salze von Silber, Kupfer, Cadmium, Wismut oder Blei vorhanden waren. Bei einigen Versuchen war überhaupt keine Bildung von Schwefelwasserstoff festzustellen. Nur Quecksilber und mit diesem zusammen Zinn erwiesen sich als förderlich. Nach den Erfahrungen mit dieser letzten Versuchsweise wurde dann ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem die Bestimmung des Pyritschwefels in einer sehr einfachen Einrichtung nur $^1/_2$ Stde. erfordert.

Die Analysenvorrichtung besteht aus einer Kohlensäurebombe, einem 300 *ccm* fassenden Entwicklungskolben (Erlenmeyer), der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird, durch den ein Kohlensäure-Zuleitungsrohr, ein 100 *ccm* fassender Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr führen. Nachgeschaltet sind eine Waschflasche, mit etwas Wasser beschickt, und 2 Absorptionsflaschen, die Cadmiumlösung enthalten (50 *g* krystallisiertes Cadmiumacetat in 1000 *ccm* Wasser + 10 *ccm* Eisessig). Zur Bestimmung des Pyritschwefels gibt man in den Entwicklungskolben je nach dem zu erwartenden Schwefelgehalt 0,5–3 *g* Kohle, die möglichst bis zum Durchgang durch das Prüfsieb Nr. 50 (2500 Maschen *qcm*) zerkleinert ist. Dann gibt man weiter hinzu 20 *g* granuliertes Zink, 1 *g* Quecksilber II-chlorid und 2 *g* Zinn II-chlorid, gibt in den Tropftrichter mit einer Pipette ein kleines Kügelchen Quecksilber und 100 *ccm* konz. Salzsäure, die man in den Kolben fließen läßt, der darauf häufig geschüttelt werden muß, bis die Wasserstoffentwicklung zu Ende ist. Dann läßt man einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat streichen und erwärmt wieder auf etwa 70° C, falls eine Abkühlung stattgefunden haben sollte. Nach 15–20 Min. stellt man den Kohlensäurestrom ab und wechselt die beiden Absorptionsflaschen um. In den Entwicklungskolben gibt man so schnell wie möglich noch 5 *g* Zink und läßt noch 50 *ccm* konz. Salzsäure zufließen. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung leitet man wieder langsam Kohlensäure durch die Vorrichtung, bis keine Zunahme des Cadmiumsulfidniederschlags mehr sichtbar ist. Der Inhalt der beiden Absorptionsflaschen wird in einer Flasche vereinigt und dort mit 15 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt; die Flasche wird verschlossen und bis zum Verschwinden des Sulfidniederschlags geschüttelt. Das unverbrauchte Jod titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkelösung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 1,6 *mg* Schwefel.

Die Brauchbarkeit der Methode sollen die nachfolgenden Ergebnisse beweisen, die aus Versuchen mit je 50 *mg* Pyrit allein, ohne Kohle als Trägergut, stammen.

Angewendete Methode		Behandlungszeit	Im Pyrit ermittelter Schwefel %
Powell und Parr	a)	3 Tage	43,4
	b)	2 Stdn. bei 80 C°	45,4
	c)	2 Stdn. bei 65 C°	42,5
Lissner und Brandeis . .	d)	—	42,8
Wibaut	e)	—	49,2
Laboratorium Harpen . .	f)	—	48,6

In a—d war die Oxydation nicht vollständig, denn abgeschiedener elementarer Schwefel konnte wiederholt nachgewiesen werden; bei e ist der Sulfatschwefel mit erfaßt, bei f, der Entwicklungsmethode der Verfasser, nur der Pyritschwefel, der nach der Methode Lunge 49,6% betrug.

Bei Versuchen mit Mischungen von Kohle und Pyrit wurden bei 1,25% vorhandenem Pyritschwefel 1,22—1,25% wiedergefunden, bei 2,50% dagegen nur 2,39—2,40%. Der in den Kohlen vorhandene Pyritschwefel ist hier berücksichtigt worden. Kontrollbestimmungen eines zweiten Laboratoriums stimmten mit den Versuchsergebnissen der Verfasser bei Pyritschwefelgehalten von 0,12 bis zu 5,7% sehr gut überein.

Schließlich enthält das Original noch eine große tabellarische Zusammenstellung von Analysenergebnissen, die mit Kohlen verschiedenster Art, deren Hauptbestandteile angegeben sind, erhalten worden sind. Sie bestätigen nur das anfangs Erwähnte, daß bei den Oxydationsverfahren organisch gebundener Schwefel unter Umständen mitoxydiert werden kann, und daß beim Reduktionsverfahren der gefundene Schwefelwert unter dem aus dem Pyriteisen errechneten liegt, was möglicherweise auf in der Kohle enthaltene, mit Salzsäure ausziehbare Eisenverbindungen zurückzuführen ist, deren Eisengehalt dann in der Asche mitbestimmt wird. W. M. Hartmann.

Eine Methode zum Vergleich der Härte elektrisch erschmolzener und natürlicher Schleifmittel schildert C. E. Wooddell[1]). Prinzip der Härtebestimmung: Werden Stücke von verschiedener Härte in eine Haltemasse eingebettet und gleichzeitig der Schleifwirkung von losen Schleifmittelkörnern auf einer Schleifscheibe oder Platte ausgesetzt, so ist die Tiefe, bis zu welcher das Material jedes Stücks abgetragen wird, eine Funktion der Härte des fraglichen Materials. Werden Muster verschiedener Materialien so befestigt, daß sie mit ihren Oberflächen im wesentlichen in der gleichen Ebene liegen, und werden diese Flächen dann

[1]) Trans. Electrochem. Soc. **66**, 117 (1934); **68**, 393 (1935); Americ. Mineral. **19**, 161 (1934).

einem Schleifen mittels eines geeigneten ausgesuchten Schleifmittels unterworfen, so wird das härtere Material aus der Oberfläche heraustreten, während das weichere abgeschnitten oder auf eine Tiefe abgetragen wird, die seiner Härte entspricht. Jahrelange Untersuchungen[1]) haben gezeigt, daß die so unter bestimmten Versuchsbedingungen, aber mit den verschiedensten Schleifmaterialien erhaltenen Zahlen ziemlich beständig sind. Will man die relative Härte eines Materials, einer Mineralart von bekannter oder angenommener Härte bestimmen oder ein unbekanntes Material messen, so bettet man es in Harz ein und ordnet es abwechselnd auf der Oberfläche einer „Schmelzscheibe" an, welche dann mit einem Überschuß von Schleifsand und Wasser abgeschliffen wird. Mit den meisten Materialien bewirkt eine Arbeit von 2 Min. schon ein zu Messungen geeignetes Hervortreten. Während der Schleifoperation bewegt sich die 2,5 *cm* breite Scheibe langsam drehend hin und zurück oder man läßt sie kreisen mit etwa 50 Umdrehungen/Min., so daß alle Teile der Scheibe einer einheitlichen Schleifwirkung unterworfen werden; der Druck ist dabei unwesentlich. Das benutzte Schleifmittel soll grob genug sein, um ein klares Hervortreten zu bewirken. Ist der „unbekannte" Körper Siliciumcarbid, geschmolzene Tonerde oder ein Material von ähnlicher Härte, so wird 220 Gries Siliciumcarbidkorn (0,09 *mm* Durchmesser) empfohlen. Nach Beendigung der Schleifoperation kann die Differenz in der Hervorhebung der in das Harz eingebetteten Stücke mit Hilfe eines geeigneten Mikrometervergleichers gemessen werden. Der Widerstand gegen das Abtragen ist die „Härte"; daher gibt der Unterschied im Abtragen ein Maß für den Härteunterschied. Wenn z. B. der Unterschied im Abtragen zwischen einem Diamant- und einem Korundmuster zu n *mm* gefunden wird und die üblichen Einheiten der Mohsskala angenommen werden, so gibt „n" die Differenz zwischen 9 und 10 der Härteskala. Ist dann von einem „unbekannten Muster" durch die gleiche Abschleifoperation um x *mm* weniger weggenommen worden als von dem Korund, so wird die Härte des „Unbekannten" $9 + \frac{x}{n} \cdot (10—9)$ sein. — Herstellung der Normalmaterialien: Man hat dazu rein schwarzes Siliciumcarbid und geschmolzene Tonerde mit 3,14% Titanoxydgehalt gewählt. Normalkorund wurde beschafft durch Zerkleinerung eines großen Krystalls von afrikanischem Korund bis auf Maschengröße 8 (2,5 *mm* Durchmesser). Normal geschmolzene Tonerde wurde von einem ausgelesenen Stück des Materials mit 3,14% Titanoxyd genommen. Normalsiliciumcarbid stammte von sorgfältig ausgelesenen blauschwarzen großen Krystallen von gleichmäßiger Struktur und Farbe. Als Diamanten wurden ausgewählt die als kleiner Kongo bzw. als Belgischer Bort bezeichneten Sorten. Zur Vergleichung unbekannter Muster muß das Schleifen gleichzeitig mit wenigstens zwei dieser Materialien oder bekannten Schleifmitteln ausgeführt werden; man versieht also zweckmäßig zwei nebeneinander umlaufende Scheiben mit je einem Schleifmittel, um sie dann in einer Operation zu behandeln. Herrichten der Muster: Die benutzte

[1]) Trans. Electrochem. Soc. **63**, 369 (1933).

Harzscheibe war 1 Zoll = 2,5 *cm* im Durchmesser und etwa $^1/_2$ Zoll = 1,3 *cm* dick. Man kann ein Phenolformaldehydharz oder irgend ein heiß härtbares Harz benutzen. Man kann dann eine größere Anzahl solcher mit Untersuchungsmaterial besetzter Harzplatten mit Gipsmörtel oder Zement auf einem gemeinsamen Klotz von 10 *cm* Breite vereinigen und so die Sicherheit erhalten, daß alle Muster genau in der gleichen Ebene liegen und so den gleichen Schleifbedingungen unterworfen werden, so daß gut vergleichbare Werte erhalten werden. Es werden nun weiterhin technische Einzelheiten beschrieben. — Das Messen geschieht an den aus dem Gips- oder Zementblock ausgebrochenen Harzscheiben, welche parallel zur Grundlage des Gestells aufzustellen sind, mittels eines sehr genauen Komparators oder des Messers nach Ames, welcher Erhebungen bis 0,001 *mm* zu messen erlaubt. Noch befriedigender ist das Messen unter dem Mikroskop mit Hilfe einer Mikrometer-Einstellschraube. Zur Berechnung der wichtigsten Härten hat der Verfasser eine Härteskala aufgestellt, welche die Hauptdiamantsorten, die Carbide des Bors, Siliciums, Wolframs, ferner die Sorten geschmolzener Tonerde, natürliche Korunde und Quarz enthält, nebst den Einzelheiten ihrer Prüfung.

K. Fresenius.

Papieruntersuchung. Über die Bestimmung von Kupfer und Mangan in Rohpapier berichtet E. Belani[1]). Gummigeleimte und mit Gummi-Kautschuklösungen und -lacken behandelte Papiere werden durch Anwesenheit von Kupfer und Mangan sehr ungünstig beeinflußt; die Papiere werden brüchig, der Leimungsgrad geht zurück und bei Photographien wird die Emulsionsschicht katalytisch beeinflußt. Deshalb wird folgende Prüfungsvorschrift gegeben. Kupferbestimmung in Rohpapier, das nicht mit Latex geleimt ist: Man wägt 10 *g* Rohpapier ab, zerreißt es in kleine Stückchen, zerreibt sie im Porzellanmörser unter Zugabe von 10%iger verdünnter Salpetersäure, spült in ein Becherglas, gibt etwas konz. Salpetersäure zu, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und bringt den Rückstand in einen Porzellantiegel. Dann nimmt man etwaige Rückstände mit Aceton und mit konz. Ammoniak auf und bringt sie ebenfalls in den Tiegel, stellt letzteren in ein Wasserbad, dampft ein, trocknet vorsichtig auf dem Sandbad weiter und verascht. Weiterhin nimmt man die Asche mit einigen Tropfen konz. Salzsäure auf, fügt 3—4 Körnchen Kaliumchlorat hinzu, raucht vorsichtig ab und nimmt schließlich mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und bestimmt im Filtrat das Kupfer entweder colorimetrisch oder nach R. Fresenius[2]). — Kupferbestimmung in mit Latex geleimten Rohpapieren: 20 *g* Rohpapier werden wie üblich im Platintiegel verascht; dann wird die Asche mit etwas Soda + Pottasche durch Schmelzen aufgeschlossen und mit heißem destillierten Wasser aufgenommen. Der unlösliche Rückstand im Tiegel enthält alles Kupfer; er wird auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung versetzt man mit etwas gesättigter Quecksilberchloridlösung, erwärmt

[1]) Zentrbl. Papierind. **54**, 147 (1936). — [2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse I, 6. Aufl., S. 328ff. (1877).

und leitet in die heiße Lösung Schwefelwasserstoff in kräftigem Strom ein. Das gebildete Schwefelkupfer wird abfiltriert, verascht, mäßig geglüht, das verbleibende Kupferoxyd in Salpeter- + Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und das Kupfer wie oben bestimmt. — Manganbestimmung in nicht mit Latex geleimten Rohpapieren: Man verascht nach der eben gegebenen Vorschrift, nimmt die Asche mit verdünnter Salpetersäure auf, fällt vorhandene Chloride mit Silbernitrat in der Siedehitze aus, fügt etwa 0,2 *g* Bleisuperoxyd hinzu, kocht 2 Min. auf und läßt absitzen. Dann gießt man die überstehende, bei Anwesenheit von Mangan violette Lösung klar in einen Meßzylinder über und kocht den Rückstand noch 2mal mit verdünnter Salpetersäure auf, läßt abermals absitzen und gießt wieder die klare überstehende Lösung in den Meßzylinder ab. Das Mangan wird dann entweder colorimetrisch oder nach Fresenius durch Fällen als Manganosulfid bestimmt. 100 MnS entsprechen 63,22 Mn. — Manganbestimmung in mit Latex geleimten Rohpapieren. Man verfährt wie bei der Kupferbestimmung bis zur Aufnahme der Schmelze mit heißem destillierten Wasser. Der unlösliche Teil enthält dann sämtliche Carbonate; man sammelt ihn auf einem Filter, wäscht sehr sorgfältig aus, löst in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der bei Gegenwart von Mangan violett gefärbten Lösung das Mangan entweder colorimetrisch oder nach Fresenius als Manganosulfid.

Zur schnellen Bestimmung des absoluten Trockengehaltes von Halbstoffproben in Blattform geht W. Brell[1]) in der Weise vor, daß er jeden Teil einer zweigeteilten Trockenkammer mit einem elektrisch angetriebenen Föhn verbindet. Die Trockenkammern haben Siebtaschen aus Messing, die zur Aufnahme der feuchten Blätter dienen; deren Größe richtet sich nach dem Format der zu untersuchenden Blätter. Durch Klappen können die einzelnen Trockenräume voneinander getrennt werden. Der ganze Apparat ist auf einem mit Asbestpappe bedeckten Holzbrett aufgebaut. Zur Entfernung des abpreßbaren Hauptteiles des Wassers schlägt Brell eine einfache Handwalzenpresse vor, bei der eine Walze aus nichtrostendem Stahl besteht und die zweite mit Gummi überzogen ist. Auf diese Weise können 80% des in einem feuchten Stoffblatt enthaltenen Wassers entfernt werden; dadurch wird die Trockenzeit von 50 auf 15 Min. abgekürzt. Der Föhn trocknet ein solches Blatt ungewalzt in 20 Min., gewalzt in 5 Min. bis zur Gewichtskonstanz bei 95° Föhntemperatur, so daß die ganze Bestimmung von der Probenahme an bis zur Ermittlung des richtig gestellten Mahlgrades etwa 10 Min. dauert. — Das Papierblatt kann auch so hergestellt werden, daß man behufs Feststellung des tatsächlichen Aufschlußgrades von Zellstoff nach C. B. Björkman[2]) die Einwage in feuchtem Zustand ohne genaue Kenntnis des Trockengehaltes durch einen Büchnertrichter von etwa 12 *cm* ⌀ filtriert, wobei sich ein Stoffblatt bildet, welches dann wie oben zur

[1]) Wochenbl. f. Papierfabr. **67**, Sonder-Nr. 51 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschr. **97**, 138 (1934).

Trockensubstanz-Bestimmung dient, während das Filtrat zur Titration mit Kaliumpermanganat gebraucht wird.

Die Messung von Säure in Papier erörtern B. L. Browning und R. W. K. Ulm[1]). Nach ausführlichen historischen Angaben über die Entwicklung der Messungen werden die Methoden geschildert. Zur Extraktion diente ein 500 *ccm*-Rundkolben mit aufgeschliffenem Kühler aus Pyrexglas, welcher entweder im Wasserbad bis an den Hals eingetaucht oder auf Drahtnetz mit Bunsenbrenner direkt geheizt wird. Ein Thermometer hängt man in den Kühler, so daß es bis in die Flüssigkeit eintaucht. Bei Extraktionen für p_H-Bestimmungen filtriert man direkt ohne Saugen in einen randlosen 150 *ccm*-Pyrexbecher durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 1, bei Extrakten für Titrationen filtriert man durch Absaugen direkt in einen 400 *ccm*-Pyrexbecher durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 2 G 1, wobei die Becher mit Gummistopfen verschlossen und im Wasserbad auf Zimmertemperatur gekühlt werden. Die p_H-Messung erfolgt sowohl mit Hilfe der Glas- als auch mit der Chinhydronelektrode.

Extraktionsmethode: 2,5 *g* lufttrocknes Papier bringt man in den erwähnten 500 *ccm*-Extraktionskolben, setzt 125 *ccm* kochendes destilliertes Wasser anteilweise zu, um das Papier rascher und gründlicher zu durchfeuchten und benetzen zu können, setzt den Rückflußkühler auf und erhitzt auf dem Wasserbad 1 Stde. lang so, daß der Kolbeninhalt auf 95—100° C gehalten wird, ohne jedoch zu kochen. Man filtriert dann den Kolbeninhalt heiß und kühlt das Filtrat in gut verschlossenen Flaschen ab.

Für die untersuchten Papiere war das Verhältnis Wasser: Papier wie 200:1 und die Dauer der Extraktion von 1 Stde. genügend; die Extraktionstemperatur ist schärfer zwischen 95 und 100° C zu begrenzen und eine zulässige Maximalschwankung von $\pm$ 1° C wird vorgeschlagen. — Kohlendioxyd, wie es in gewöhnlichem destillierten Wasser vorkommt, bringt keinen bemerkenswerten Fehler in Papieren mit einem p_H-Wert von 6,0 oder darunter hervor. Man hat daher keine ungewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln gegen Kohlendioxydeinwirkung zu treffen, wenn man das Kohlendioxyd durch Verstopfen des Gefäßes während des Kühlens ausschließt; man soll aber die p_H-Messung innerhalb weniger Stunden ausführen, da bei langem Stehen ein langsames Ansteigen des p_H-Wertes zu beobachten ist. Da man mit zerschnittenen Proben niedrigere Resultate bekommt als mit gemahlenen und da eine Mühle nicht immer zur Verfügung steht, so wird vorgeschlagen, zerschnittene Proben anzuwenden, mit welchen auch besser übereinstimmende Meßzahlen gefunden wurden. Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß bei mehrfacher Extraktion von Papier sowohl bei der Bestimmung des p_H-Wertes als auch bei der potentiometrischen Titration die anwesenden schwachen Säuren in den ersten Extrakten sich zeigen und die folgenden Extrakte nur die starken Säuren enthalten, wobei der p_H-Wert der aufeinander folgenden Extrakte sehr langsam steigt, so daß wahrscheinlich ist, daß die meiste Säure, die nach der ersten Extraktion zu beobachten ist, durch Hydrolyse des Alauns

[1]) Paper Trade Journ. **102**, Nr. 8, 69 (1936).

entsteht, der an der Faser beim Trocknen des Papiers nach dem Leimen oder bei der ersten Extraktion sich bildet. Etwas kann auch aus der durch Cellulose aufgenommenen Schwefelsäure herrühren. Die Verhältnisse dieser beiden Quellen sind noch endgültig aufzuklären. Ein Zusatz von Salzen wie Kaliumchlorid zum Extraktionsmittel bewirkt zwar eine leichte Zunahme der im Extrakt auftretenden Säure; die Ergebnisse aufeinander folgender Extraktionen in Gegenwart solcher Salze zeigen aber an, daß das Freimachen festgehaltener Säuren nicht das Wichtigste bei der Bestimmung der Acidität der Extrakte ist.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Trockengehaltes von Kollerstoff wird von W. Diamant[1]) beschrieben und besteht einfach darin, daß eine abgewogene Menge Kollerstoff ausgepreßt wird, wobei das ausgepreßte Wasser aufgefangen und gemessen wird. Man benutzt dazu eine Handpresse, nachdem man 100 *g* feuchten Kollerstoff auf einer Briefwaage in einer Bakelitschale abgewogen hat. Man bringt dann möglichst alles restlos in die Presse, preßt zunächst von Hand aus, ohne Gewalt anzuwenden, bis kein Tropfen Wasser mehr in das untergestellte graduierte Meßglas abläuft, lockert dann etwas die Presse und wiederholt das Pressen noch zweimal. Nach dreimaligem Pressen ist alles nach dieser Methode herauspreßbare Wasser gewonnen. Der Trockengehalt wird dann nach folgender Tabelle bestimmt:

ccm Wasser ausgepreßt:	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5
Trockengehalt % lufttrocken:	27,2	27,9	28,4	29,0	29,8	30,3	31,0	31,6	32,4	33,0	33,6	34,3	35,0	35,7	36,3	37,0

Ist der Kollerstoff bei der Untersuchung kurz vor dem Leeren des Kollers zu trocken, so kann man dem Stoff noch Wasser zugeben, um auf den gewünschten Trockengehalt zu kommen. Man kann das Verfahren in wenigen Minuten ausführen und durch Parallelbestimmungen im Trockenschrank jederzeit kontrollieren. Die Abweichungen sind in der Praxis geringfügig.

Über Bleichfähigkeitsbestimmung berichtet P. R. Eastwood[2]); er schildert die verschiedenen Verfahren, die die Beziehungen der Resultate zur Sulfitkochung aufzeigen sollen, und empfiehlt die Methode der Kimberley-Clark-Corporation[3]). Der Verfasser zeigt dann Beziehungen zwischen Bleichfähigkeitswerten und Zweistufenbleichung auf. Als Maß für die Bleichung wird die erzielte Weiße, die im Colorimeter für blaues reflektiertes Licht (mittlere Wellenlänge 480 $m\mu$) gemessen wird, und die Bleichbarkeit der Pülpe angenommen, so daß der Bleichbedarf von der Farbe abhängt, die die Pülpe erreicht. Schaubilder

[1]) Wochenbl. f. Papierfabr. **67**, 172 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. **28**, 1038 (1936). — [3]) H. John und F. W. Poppe, Paper Trade Journ. **99**, Nr. 9, 36 (1934); vgl. diese Ztschrft. **108**, 297 (1937).

zeigen die Beziehung zwischen Bleichbarkeit und chemischen Eigenschaften.

Die Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung der Wolle in wollehaltigen Papieren und Pappen erörtert P. Goldsmid[1]). Für die mikroskopische Prüfung zerzupft man die Muster fein und bleicht die meist stärker gefärbten Wollfasern mit Kaliumpermanganat und Natriumhydrosulfit, färbt dann mit Chlorjodzink nach Herzberg, wobei Wolle blaßgelb wird, oder nach Lofton-Merritt, wobei sie bischofsviolett wird. Am besten vergleicht man mit einem Standardmuster bekannter Zusammensetzung. Die alkalische Methode, nämlich das Kochen von 2 *g* Muster mit 200 *ccm* einer 5%igen Natronlauge, erfordert wegen der Löslichkeit der vegetabilen Fasern eine Reihe von Korrekturfaktoren. Bei der sauren Methode behandelt man das mit Wasser ausgekochte und mit Alkohol gewaschene Muster 3 Stdn. lang mit 80%iger Schwefelsäure bei 20° C und bestimmt das Gewicht des Rückstandes und dasjenige seiner Asche (bei mineralbeschwerten Papieren). Korrekturen sind nur für Holzschliff (6% unlöslich) nötig. Die Stickstoffbestimmung in 1 *g* Substanz nach Kjeldahl gibt die genauesten Resultate, falls die Proben nicht mit tierischem Leim geleimt sind. Die mikroskopische Methode hat eine Fehlerspanne von 5%, die saure Methode eine solche von 1,5%, die nach Kjeldahl von unter 1%; die alkalische Methode ist nur bei einem Wollegehalt über 20% genau.

Über normalisierte Methoden zur Bestimmung der Lichtechtheit farbiger Papiere berichtet H. A. Harrison[2]). Es werden folgende Methoden geschildert, wobei die Einteilung nach Gruppen erfolgt. Gruppe I: Man setzt die Proben einem standardisierten Ausbleichverfahren aus, bis ein bestimmter Ausbleichgrad erreicht ist, und mißt die Ausbleichzeit. Die Methode ist sehr beliebt und von der British Cotton Industry Research Association angenommen, hat aber den Nachteil hoher Apparaturkosten, auch ist es schwierig, den Punkt genügenden Ausbleichgrades bei vielen gefärbten Papieren genau festzustellen. Gruppe II: Man setzt die Proben zusammen mit einer Reihe von Normalfarben verschiedener Lichtechtheit dem Licht aus und vergleicht später mit diesen.

Über die Ergebnisse der Untersuchungen und Vergleiche wird anschließend berichtet.

Über die Bestimmung der Lichtechtheit gefärbter Papiere berichtet H. A. Harrison[3]): Der Ausschuß des Executive Committee of the Technical Section of the British Paper Makers Association hat folgende Methoden geprüft: a) Visuelle Vergleichung und Klassifizierung von Proben nach den Wollstandardtypen der Society of Dyers and Colourists. b) Verwendung gedruckter Färbungs-Standardmuster. c) Verwendung des Rückganges der Fluorescenz. d) Herstellung abgestufter Färbungs-Standardmuster graduierter Normalfarben auf Papier durch die Verwendung von Farbstoffmischungen mit verschiedener

[1]) Le Papier **39**, 245 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 399 (1936). — [2]) Papierfabrikant **34**, 321, 329 (1936). — [3]) Angew. Chem. **49**, 699 (1936).

Lichtechtheit. e) Vorbereitung abgestufter Färbungs-Standardmuster auf Papier durch Färbung in tieferen Farbtönen. f) Anwendung von Bleichmittel und Papier-Standardproben. g) Keilsystem bei Standardfärbungsvergleichen. Besonders aussichtsreich erscheint die Methode g; sie verfolgt ein doppeltes Ziel: α) Die Intensität des Tageslichts oder künstlichen Lichtes zu messen, dem die Proben ausgesetzt sind, β) eine Serie abgestufter Farbmuster herzustellen zum Vergleich mit der gleichzeitig ausgeblichenen Probe. Zum Erfüllen des ersten Zweckes genügt ein gutes aktinometrisches Papier. Zur Herstellung abgestufter Farbmuster wird während der Belichtung auf die Standardprobe eine Scheibe mit abgestufter Lichtdurchlässigkeit gelegt; als Stufenkeile wurden Glaskeile benutzt, ferner — zwecks Verbilligung — Papierkeile, bei denen die verschiedene Lichtdurchlässigkeit durch eine verschiedene Anzahl Schichten herbeigeführt wird.

Versuche zu einer photometrischen Bestimmung der Leimung führte Th. Hennig[1]) aus: Der „Leimungsgrad" zeigt an, wie schnell und wie tief eine Flüssigkeit in das Fasergefüge eines Papiererzeugnisses eindringt; je schneller und je tiefer das Eindringen erfolgt, desto schlechter ist die Leimung. Der Verfasser mißt die Anfärbung von Papierstreifen, die mit einer geeigneten Farbstofflösung in Berührung gebracht werden, nachdem der nicht eingedrungene Farbstoff mit Wasser abgespült worden ist und die Streifen getrocknet sind; die Färbung wird dann photometrisch gemessen. Aus diesem Maß und der Anfärbezeit wird der Leimungscharakter des Papiers berechnet. Ausführung der Messung: Man schneidet das Papier in eine Anzahl Streifen von etwa $4 \times 10\ cm$, legt sie einzeln unter Berücksichtigung der Seite auf Tinte oder Farbstofflösungen, so daß eine Seite mindestens z. T. gleichmäßig benetzt wird. Als Gefäß verwendet man ein Uhrglas von 8—10 $cm\varnothing$, so daß sich die Streifen bequem und ohne Luftblasen aufbringen lassen und ein ungefärbter Teil zum Handhaben bleibt. Nach bestimmter, mit der Stoppuhr gemessener Zeit nimmt man den Streifen ab und spült ihn sofort gut in fließendem Wasser ab, doch soll der anzuwendende Wasserstrahl nicht den gefärbten Teil treffen, da sonst, besonders bei saugfähigen Papieren, die eingedrungene Farbstofflösung teilweise wieder ausgewaschen werden kann. Man vermerkt die gemessene Zeit auf jedem Streifen; auch färbt man mehrere (je zwei) Streifen 2, 5, 10, 40 und 100 Sekunden lang mit der Farbstofflösung, trocknet nach dem Abspülen an der Luft zweckmäßig (z. B. bei Tinte) nicht bei erhöhter Temperatur und mißt die Unterschiede der Farbtönung mittels eines Pulfrich-Photometers von Zeiss mit Ausrüstung für Glanzmessung, indem man mit einer unbehandelten Papierfläche gleicher Art vergleicht. Man arbeitet im verdunkelten Raum und mit möglichst einfarbigem Licht (benutzt also die Lichtfilter L 1, in geringerem Maße L 2 des Photometers). Man bekommt so die Helligkeit des gefärbten Streifens (% D) in Hundertteilen der Helligkeit des ungefärbten Streifens. Die Anfärbung A, d. h. der Helligkeitswert durch den aufgenommenen Farb-

[1]) Papierfabrikant **34**, 169 (1936).

stoff, ist dann 100 — % D. Man prüft die Einstellung des Photometers mittels zweier unbehandelter Papierstreifen gleicher Art, die praktisch übereinstimmende Werte ergeben müssen. Die beigegebenen Tabellen und Schaulinien zeigen, daß die Meßwerte fast in einer Geraden liegen, daß die Kurven um so tiefer liegen, die Anfärbung also steigt und der Helligkeitsverlust um so größer wird, je schlechter die Leimung ist. Methylenblau B der I. G. Farbenindustrie eignet sich besonders zu diesen Untersuchungen, und zwar in den Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,250 *g/l*. Bei zu langer Berührung der Lösung mit dem Papier entstehen Sättigungswerte und die Messungen werden ungenau, weshalb man Werte von unter 20% D bzw. mehr als 80% A bei der Messung nicht berücksichtigen soll. Bei schwach geleimten Papieren werden derartige Werte schon nach wenigen Sekunden erreicht. Man kann bei kurzdauernder Anfärbung auch eine schlechte Mischung des Papierstoffs an der Ungleichheit der Farbstoffaufnahme erkennen.

Über eine Methode zur Bestimmung der Weiße von Papier berichtet D. B. Judd[1]). In Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]) werden zunächst die Zahlen für die untersuchten 30 Papiersorten gebracht. Den Berechnungen werden folgende Werte zugrunde gelegt: Die Weiße wird definiert als $(R\text{-}KS^2)^{1}/_{2}$, wobei R die Rückstrahlung, S der Abstand auf dem Einheitsfarbenskaladreieck[3]) zwischen dem Punkt, der dem Normalweiß und dem, der dem Muster entspricht, und K eine Konstante ist, die man findet, indem man nach den Ergebnissen von D. L. Mc Adam[4]) die Weißgrade an gewaschenen Weißwaren einsetzt. Diese Konstante beträgt 6700, wenn S^2 gemessen wird als $(\Delta r^{-2} + \Delta g^{-2} + \Delta b^{-2})$ wobei Δr, Δg und Δb die entsprechenden Differenzen auf den trilinearen Koordinaten sind.

Über Glanz- und Glättenmessungen an photographischen Papieren führt A. Klughardt[5]) folgendes aus: Die Messung beruht auf der Deutung des Glanzes als Kontrastphänomen zwischen regelmäßiger und diffuser Reflexion. Um a) gleiche Glanzzahlen für gleiche Stoffe unabhängig vom Meßort zu erhalten, b) anschauliche Glanzzahlen zu erzielen, die der Wahrnehmung entsprechen, aber mit erhöhter Genauigkeit gegenüber der bloßen Wahrnehmung den Glanz kennzeichnen sollen, c) die endgültigen Glanzzahlen aus den Meßwerten möglichst einfach und bequem auszuwerten, bedient man sich für a) einer Apparatur, wie sie schon früher von A. Klughardt[6]) und von Manfred Richter[7]) beschrieben worden ist. Zur Erfüllung von b) wird folgende Methode angewendet. Der Prüfling wird durch paralleles weißes Licht unter 45° Neigung gegen seine Fläche beleuchtet und seine Helligkeit senkrecht

[1]) Paper Trade Journ. **103**, Nr. 8, 38 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 283 (1937). — [3]) Nach D. B. Judd ein Maxwelldreieck, welches einheitliche Farbenskalen liefert: Journ. Opt. Soc. America **25**, 24 (1935); Journ. Res. Bur. Standards **14**, 41, R. P. 756 (1933). — [4]) Journ. Opt. Soc. America **24**, 188 (1934): vgl. diese Ztschrft. **109**, 283 (1937). — [5]) Photographische Ind. **34**, 761 (1936). — [6]) Ztschrft. f. techn. Phys. **8**, 109 (1927); Zentralztg. f. Opt. u. Mech. **51**, 89 (1930). — [7]) Zentralztg. f. Opt. u. Mech. **49**, 287 (1928); **51**, 93 (1930).

dazu photometriert; darauf wird der Prüfling um einen Winkel δ gegen die Richtung des Belichtungsstrahlenbündels gekippt und wiederum photometriert. Es wird dabei aus Grundstellung und Grundhelligkeit h_0, Kippstellung und Kipphelligkeit h_1. Die Helligkeiten sind Relativhelligkeiten, wobei Baritweiß dem Wert 100 entspricht. Daraus wird abgeleitet, daß eine idealmatte Fläche beim Kippen von einer Anfangshelligkeit über 45^0 Kippwinkel auf ein Maximum steigt, um dann wieder bei zunehmendem Kippwinkel abzufallen. Da die Fläche glanzlos ist, so hat die Aufhellung nichts mit Glanz zu tun; es ist ein rein photometrischer Vorgang, bei dem sich die jeweils stattfindende photometrische Aufhellung nach dem Lambertschen Gesetz berechnen läßt. Die Kipphelligkeiten h lassen sich berechnen wie folgt: $h = R \cdot h_0$. Da R eine Funktion des Kippwinkels δ ist, nämlich: $R = \sqrt{2} \cdot \sin(45^0 - \delta)$, so folgt, daß die Helligkeit jeder ideal diffusen Fläche mit beliebigem h_0 für die verschiedenen Kippwinkel δ berechnet werden kann. Eine reelle Fläche mit einer Grundhelligkeit h_0 ist beim Kippen ebenfalls einer Aufhellung unterworfen. h_1 steigt aber mit wachsendem Kippwinkel höher als die einer ideal diffusen Fläche von gleicher Grundhelligkeit, so daß hier $h_1 > R \cdot h_0$ gilt. Der darüber hinaus vorhandene Anteil der Aufhellung kann nur durch Glanzlicht, also durch teilweise Reflexion entstehen. Bei der vorliegenden Glanzmeßmethode wird die photometrische Aufhellung in der Gesamthelligkeit der Kippstellungen berücksichtigt, indem man diese gemessene Gesamthelligkeit h_1 in der jeweiligen Kippstellung ins Verhältnis zur auftretenden photometrischen Aufhellung setzt und so die „physikalische Glanzzahl" $\gamma = \frac{h_1}{R\, h_0}$ erhält, welche aussagt, wievielmal eine reelle Fläche infolge ihres Glanzes in einer bestimmten Kippstellung heller ist als eine ideal diffus reflektierende Fläche von gleicher Grundhelligkeit in der gleichen Kippstellung sein würde, so daß die Zahl γ den Kontrast zwischen den Kipphelligkeiten einer glanzbehafteten und einer ideal diffusen Fläche gleicher Grundhelligkeit ausdrückt. Der Verfasser erklärt nun, daß das menschliche Auge nicht in der Lage ist, Helligkeitsunterschiede messend zu unterscheiden; also kann es nicht bestimmen, wievielmal heller die eine Fläche als eine andere ist, sondern es kann nur Helligkeitsunterschiede wahrnehmen, und zwar kann es unterscheiden, ob eine Helligkeit $h_1 > h_2 > h_3$ ist, auch ob sie gleichen Abstand voneinander haben und ob die Abstände groß oder klein sind. Hier tritt als Brücke das Fechnersche Gesetz ein, welches besagt: Gleiche psychologische Helligkeitsunterschiede werden hervorgerufen durch physikalische Helligkeitsreize, deren logarithmische Differenzen gleich sind, also h_1, h_2, h_3 erscheinen gleichabständig, wenn $\log h_1 - \log h_2 = \log h_2 - \log h_3$ ist. Dabei verwandelt sich die physikalische Glanzzahl γ in die psychologische Glanzzahl:

$$\log \gamma = \log h_1 - \log h_0 - \log R.$$

Der Verfasser benutzt nun die Einheiten der Grauleiter von Wilhelm Ostwald[1]), die in logarithmischen Stufen, also gleichabständig, eingeteilt

[1]) Physikalische Farbenlehre, S. 97 (1919).

ist, und eine solche Stufe wird als Einheit des psychologischen Helligkeitsunterschiedes festgesetzt. Der Verfasser bringt eine Tafel der gleichabständigen Helligkeitswerte, bei der in der Ordinate die Wahrnehmungsstufen und in der Abszisse die Numeri der Relativhelligkeiten aufgetragen sind, und zwar aus praktischen Gründen mit steigenden Werten in abnehmenden Maßstäben, so daß Felder mit Einheiten von 0,1, 1,0, 10,0, 100,0 und 1000,0 entstehen. Praktisch wird an drei Proben mit lichtempfindlicher Schicht, die verschieden stark belichtet waren, und mit verschiedener Glätte in Schautafeln gezeigt, daß die Glanzkurven von $\delta = 0$ bis $\delta = 22{,}2$ ansteigen, bei weiterem Kippen wieder fallen, und zwar symmetrisch zum Anstieg, was zur Charakterisierung ausreicht, während die Angabe des Maximalwertes allein nicht ausreichte, da nicht allein der Maximalwert, sondern erst der ganze Kurvenverlauf das Glanzverhalten einer Fläche erschöpfend kennzeichnet. Die matten Papiere zeigen flachen Verlauf der Kurve des Glanzes mit niedrigem Maximum, die halbmatten einen steileren Verlauf mit mittlerem Maximum und bei den glatten Papieren ist der Glanzkurvenverlauf zunächst bis $\delta = 10^0$ verhältnismäßig sehr flach, um dann von 15^0 an in sehr steilem Anstieg hohe Maxima zu erreichen. Flache Kurven mit niedrigem Maximum sind für matte, den ideal diffusen ähnliche Flächen, steile Kurven mit hohem Maximum für glatte, den Spiegeln ähnliche Flächen kennzeichnend. Es wird dann noch eine Tabelle mitgeteilt, aus der man für jede beliebige Grundhelligkeit die Glanzzahlen in den einzelnen Kippstellungen ablesen kann. — Zum Schluß wird bemerkt, daß die Glanzzahlen zur Kennzeichnung der mechanischen Glätte verwendet werden können; der Verfasser hat dafür schon früher[1]) eine „Glättezahl" gewonnen, läßt aber auch die maximalen Glanzzahlen als Kennzahlen für die mechanische Glätte gelten, was sie in der Tat auch sind.

Eine neue Methode zur mikrochemischen Papieruntersuchung gibt M. Turi[2]) an. Zur Untersuchung genügt 1 *qcm*. Man übergießt die Probe in einem 50 *ccm*-Kolben mit 15 *ccm* 1%iger Kalilauge und kocht am Rückflußkühler 1 Stde. lang. Ein Typmuster von bekannter Zusammensetzung unterwirft man gleicher Behandlung. Nach dem Erkalten wäscht man unter Dekantieren dreimal mit absolutem Alkohol aus, bringt den Brei in Reagensgläser, die in 0,05 *ccm* geteilt sind, und mischt mit 1% Glycerin enthaltendem absoluten Alkohol in einer dem absoluten Gewicht des Papiers entsprechenden Konzentration. Die mikroskopische Untersuchung geschieht auf einer Zählplatte. Das Original bringt mikroskopische Bilder.

Über die Kennzeichnung von verbrannten Druckpapieren bringen L. Amy und J. Mellissinos[3]) einen Beitrag. Sie brachten das zu prüfende Papier, z. B. Banknoten oder Lotterielose, in einen Muffelofen, der mit einem Thermometer bis 500^0 C ausgerüstet war. Bei 120 bis 150^0 C beobachteten sie eine lebhafte Bräunung, bei 200^0 C völliges

[1]) Papierfabrikant **31**, 697 (1933). — [2]) Indagine filatelica e grafica **1**, Nr. 2, 1 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4641 (1936). — [3]) Ann. Méd. Legale Criminol. Police Sci. **16**, 14 (1936).

Schwarzwerden: bei etwa 250° C war nichts mehr zu lesen, obgleich bis dahin die mechanischen Eigenschaften des Papiers noch erhalten waren. Bei über 250° C wurde das Papier immer zerreiblicher und heller, bis es bei 450—500° völlig weiß geworden war. Nach Maßgabe des Hellerwerdens erschien auch der Text wieder und wurde dann völlig leserlich. Aber in diesem Augenblick ist das Papier so zerreiblich, daß die geringste Berührung es in Staub verwandelt. Die angegebenen Temperaturen sind natürlich nur annähernde, und das Verhalten hängt von der Art des Papiers, der Zusammensetzung der Tinte oder Druckfarbe und der Zeit der Einäscherung ab: auch erscheint der Text nicht immer wieder, sondern es zeigen sich nur die durch den kräftigen Druck der Buchstaben entstandenen Erhabenheiten, so daß man nach einer von R. Kraul[1]) angegebenen Methode mit der Lupe bei schräg auffallendem Licht die Schrift erkennen kann. Versuche, mit Lösungsmitteln die Schwelprodukte zu entfernen oder durch Oxydationsmittel etwas sichtbar zu machen, mißlangen und führten zu völliger Zerstäubung der Aschenreste. Dagegen gelang es in gewissen Fällen, Teile des Textes hervortreten zu lassen, wenn man die Reste in eine Flüssigkeit von geeignetem Brechungsindex eintauchte. Brauchbar war ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther vom Index 1,55: aber da dies Gemisch sich leicht während der Arbeit durch Verdunsten entmischt, so ist Nitrobenzol (1,556) oder Benzylalkohol (1,548) geeigneter, besonders letzterer wegen seiner geringen Giftigkeit. Noch leichter, aber weniger gut, arbeitet man mit einem Gemisch aus Canadabalsam und Benzylalkohol (1,35). Läßt man ein solches verbranntes Papier mehrere Tage in Benzylalkohol liegen, so wird das Papier immer heller und die Schrift tritt immer besser hervor; nach 14 Tagen tritt keine Veränderung mehr ein. Dabei wird die Farbe dunkelrötlich, am Rande heller, in der Mitte dunkel und dann wird die Wirkung ungleichmäßig; man kann die Entwicklung durch Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad beschleunigen, so daß sie in 2—3 Tagen beendet ist. Man arbeitet wie folgt: Man taucht nach dem Verbrennen die Papiere 3—14 Tage lang in Benzylalkohol, bringt sie dann auf eine Glasplatte und bedeckt sie mit einem Gemisch von 60% Canadabalsam und 40% Benzylalkohol, legt vorsichtig, unter Vermeidung von Luftblasen, eine zweite Platte darüber und verkittet dann die Ränder. Man kann das so vorbereitete Papier dann direkt unter starkem Licht oder etwas schräg beleuchtet betrachten oder mit Rotscheibe photographieren. Vielleicht bekommt man mit Infrarot noch bessere Resultate. — Zur Erhaltung der Aschenreste wird nach vielfachen Versuchen empfohlen, das Papier in nicht über 2 *cm* breite Streifen zu zerschneiden, diese zwischen zwei Objektträger zu legen und auf einem Gipsblock im elektrischen Ofen liegend langsam anzuwärmen und schließlich auf 500° zu erhitzen, wobei sich das Papier um 30—50% zusammenzieht, ohne merklich seine Form zu ändern. Man läßt dann allmählich erkalten und nimmt nun die Glasplatten vereinigt (sie sind etwas miteinander verkittet) heraus. Ist die Verbrennung gut durchgeführt, so ist das Papier völlig zu weißer Asche geworden, aus

[1]) Arch. f. Kriminologie **95**, Heft 1—2.

der sich die Aschen der Tinten oder der Druckerschwärze meistens als Ocker abzeichnen. Man hütet sich natürlich, die Platten zu trennen, und verbindet sie deshalb noch besser mit gummierten Papierstreifen, kann sie aber nun ohne große Vorsicht handhaben. Man photographiert dann die einzelnen Streifenpräparate, zieht die Photos auf Papier auf und stellt hierauf den Gesamttext aus den ausgeschnittenen Photos zusammen. — Wenn sich die Tinten nicht von der weißen Asche abheben und wenn man vom Druck vielleicht bei schräger Beleuchtung nur unvollkommene Erhabenheiten sieht, dann hat man Wege gesucht, die Farbe dieser Tintenaschen durch chemische Einwirkung sichtbar zu verändern. Solche Farben bestehen häufig aus einer organischen Lackfarbe, die auf ein Barium-, Blei- oder Aluminiumsalz niedergeschlagen ist; auch Titan, Mangan, Magnesium, Calcium sind schon in den Aschen gefunden worden. Besonders ist das Blei sehr häufig, und man verfährt zu seiner Feststellung wie folgt: Mittels eines Diamantstriches schneidet man so viel von dem Glas weg, daß man das Ende des Papieraschenpräparats bloßlegt, taucht dann das ganze Präparat völlig in eine schwache Natriummonosulfidlösung (2—3%ig) so ein, daß das Präparat senkrecht steht und die Öffnung der Höhlung nach oben, legt das Ganze dann unter eine Luftpumpenglocke, welche man 2—3mal abwechselnd leer pumpt und wieder voll läßt, und sättigt so die Asche völlig mit dem Reagens, bringt das Präparat unter eine Trockenglocke, kann das Reagens entfernen oder durch ein anderes ersetzen oder trocknen und dies alles ohne die Asche zu verändern. — Die Kennzeichnung bleifreier Tintenaschen bleibt zukünftiger Forschungsarbeit vorbehalten. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur gravimetrischen Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure, besonders von Anästhesin und Novocain in Mischungen, verseift I. Floderer[1]) die Ester, diazotiert die entstehende Säure und kuppelt mit β-Naphthol. Der dabei entstehende Azofarbstoff (β-Naphthol-1-azo-4-p-aminobenzoesäure), der in mit Salzsäure angesäuertem Wasser unlöslich ist, kann bei 100° getrocknet werden.

W. Dehio.

Zur colorimetrischen Bestimmung und zum Nachweis von Citral in Lösungen und ätherischen Ölen geben J. Bougault und E. Cattelain[2]) eine sehr empfindliche Reaktion an. Diese beruht darauf, daß Citral die Farbänderung einer alkalisch-alkoholischen Methylenblaulösung von Blau nach Rosa besonders intensiv beschleunigt. Mit dieser Reaktion, deren Einzelheiten in der Originalarbeit beschrieben werden, läßt sich noch ein schneller und sicherer Nachweis von 0,02 *mg* Citral in 5 *ccm* Flüssigkeit erbringen. W. Dehio.

[1]) Ber. ung. pharm. Ges. **11**, 200 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 250 (1935). — [2]) Journ. Pharm. Chim. [8] **21**, 437 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3409 (1935).

Neue Untersuchungen über die Mikro-Verfahren zur Bleibestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon.

Von

Herbert Müller.

Aus dem Hygienischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Direktor: Professor Dr. P. Schmidt).

[Eingegangen am 8. April 1938.]

Einleitung.

Die Bemühungen um eine einwandfreie Methode zur Bestimmung jener kleinsten Bleimengen, wie sie in menschlichen Organen und Ausscheidungen gefunden werden, sind zahlreich. Aber kaum ein Verfahren arbeitet wirklich zuverlässig. Im hiesigen Institut führen wir seit mehr als 8 Jahren unsere Untersuchungen mit Hilfe der Elektrolyse mit nachfolgender Colorimetrie mittels Tetramethyl-diaminodiphenylmethan (im folgenden abgekürzt Tetrabase) durch [14, 16, 18[1]]. Nun ist in neuerer Zeit durch Hellmut Fischer (7) ein Verfahren zunächst nur für die Untersuchungen von Metall-Legierungen ausgebildet worden, das von H. Bohnenkamp und W. Linneweh (2) und von K. Seelkopf und H. Taeger (17) für die Bestimmung in organischem Material abgeändert worden ist. Dieses „Dithizonmethode" genannte Verfahren besticht durch seine angebliche Einfachheit. Da es heute häufig angewendet, aber von verschiedenen Seiten auch abgelehnt wird [P. W. Danckwortt (4), J. Kraus (11)], bestand für uns die Notwendigkeit einer genaueren Nachprüfung. Dabei zeigte sich gleich, daß die ersten Angaben ungenügend waren und deshalb auch von den Autoren selbst verbessert worden sind [Fischer (5, 6, 8), Taeger (1)][2]. So ist z. B. die hohe Empfindlichkeit des Dithizons gegen Licht, oxydierende Stoffe und Schwefelwasserstoff[3]) noch nicht genügend beachtet worden, um erkennen zu lassen, welche großen Fehlerquellen hier liegen. Aber selbst die beste bisher vorliegende Vorschrift [Taeger (1)] läßt immer noch die Möglichkeit zu größeren Fehlern offen. Die anfängliche Unzulänglichkeit des Dithizonverfahrens

[1]) Die Anmerkungen finden sich am Schluß der Abhandlung S. 181. — [2]) Dies wird auch bestätigt durch eine nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienene Veröffentlichung von Hellmut Fischer, Angew. Chem. **50**, 919 (1937). Obwohl diese manche Ergebnisse der vorliegenden Studie vorwegnimmt, konnte doch auf eine Publikation nicht verzichtet werden. Denn einmal sind noch genug Abweichungen, besonders quantitativer Natur, vorhanden; zum anderen lag mir gerade an dem Vergleich mit der elektrolytischen Methode. [3]) Durch Schwefelwasserstoff wird das Bleidithizonat sehr schnell zerstört.

wurde auch von P. A. Clifford und H. J. Wichmann (3) erkannt; freilich kann die von ihnen daraufhin abgeänderte Arbeitsweise nicht gerade einfach und zuverlässiger genannt werden. Im folgenden wird gezeigt, wo die Dithizonmethode Schwächen aufweist, und wieweit diese behoben werden können; dasselbe wird anschließend mit der elektrolytischen Methode durchgeführt und dabei ein Vergleich gezogen.

A. Dithizon.

Empfindlichkeit des Reagenses.

Über das Reagens, seine Struktur und Reaktionsweise hat Fischer ausführlich berichtet. Er erwähnt auch schon ein gelbes Oxydationsprodukt, das sich in Gegenwart von EisenIII-salzen bildet; deutlicher hat Kraus darauf hingewiesen und damit Taeger zur Anwendung von Hydroxylaminsalz veranlaßt, das diese Oxydation bis zu einem gewissen Grade verhindert. Das gelbe Produkt ist beständig gegen Ammoniak, Kaliumcyanid sowie gegen Säuren; es läßt sich auch nicht durch Schwefeldioxyd, wohl aber durch Jodwasserstoff reduzieren, also in die grüne Farbe zurückverwandeln. Zu bemerken ist jedoch, daß die Metallkomplexe des Dithizons gegen Oxydationsmittel viel weniger empfindlich sind. Da sie freies Dithizon nur noch in Spuren enthalten, sind sie auch gegen Metalle weitgehend unempfindlich. Aus diesen Gründen halte ich es für richtiger, zum Colorimetrieren das rote Dithizonat zu benutzen. Dieser Unterschied besteht nicht bei der Einwirkung von Licht. Dithizon und Dithizonat werden dadurch in gleichem Maße beeinflußt. Das geht so schnell, daß es mir z. B. nicht möglich war, ein altes, bei Tageslicht zu benutzendes Colorimeter zu verwenden. Am Fenster im zerstreuten Tageslicht wird die Farbe bereits nach $^1/_4$ Stde. so weit verändert, daß sie sich nicht mehr colorimetrieren läßt; im direkten Sonnenlicht tritt nach dieser Zeit bereits völlige Entfärbung ein. Unbedenklich, ja empfehlenswert ist dagegen die Anwendung des Leitzphotometers „Leifo K“[1]). Es ist aus diesen Gründen anzuraten, die Lösungen dem direkten Sonnenlicht auch nicht auf kürzeste Zeit auszusetzen und gegen zerstreutes Tageslicht bei den Operationen möglichst vorsichtig zu sein. Die zum Colorimetrieren bestimmten Lösungen sind unbedingt im Dunkeln aufzubewahren; sie sind dann mehrere Stunden haltbar.

Einfluß der Konzentration.

Aber auch beim Ausschütteln selbst ist vieles zu beachten. Was zunächst die Dithizonlösung betrifft, so darf deren Konzentration ein bestimmtes Maß nicht überschreiten. Das hat seinen Grund darin, daß die Löslichkeit des Bleikomplexes in Tetrachlorkohlenstoff doch nur eine

[1]) Selbstverständlich ist auch das „Stufo“-Photometer von Zeiss zu verwenden.

beschränkte ist. Ist nun die auszuschüttelnde Bleimenge verhältnismäßig groß, so setzt sich wohl das Dithizon mit dem Blei vollständig um, allein der fertige Komplex kann infolge Überschreitens der Löslichkeitsgrenze nicht vollständig in die Tetrachlorkohlenstoffphase übergehen, sondern bleibt meist in Form eines roten Häutchens zwischen beiden Phasen ungelöst und verursacht natürlich Verluste (Tabelle Ia), zumal er auch durch weiteren Zusatz des Lösungsmittels nur schwer in Lösung zu bringen ist. Nach meinen Erfahrungen sollte die Konzentration von 10 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Lösung nicht wesentlich überschritten werden. Freilich kann man mit 10 *ccm* Reagens dieser Konzentration nur 70—80 γ Pb erfassen. Liegen größere Mengen vor, so muß man mehrmals extrahieren.

Tabelle Ia.

Einfluß der Konzentration der Dithizon-Lösung.

(Die Stammlösung enthält 100 *mg* Dithizon 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff.)

1. 1 *ccm* Stammlösung E = 0,37
2. 2 „ „ 0,49
3. 5 „ $^1/_{10}$ Stammlösung 0,46

Gegeben 20 γ Pb; Dithizon stets im Überschuß.

E = Extinktionsmodul.

Kaum weniger groß sind die Abweichungen, die bei Anwendung verschiedener Volumina der gleichen Dithizonlösung entstehen. Schüttelt man die gleiche Bleimenge (20 γ) einmal mit 5 *ccm*, das andere Mal mit 20 *ccm* und bringt vor dem Colorimetrieren auf gleiches Volumen (25 *ccm*), so erhält man, wie die Beispiele 1 und 2 der Tabelle Ib zeigen, Werte, die beträchtlich voneinander abweichen. Diese Differenz ist noch größer, wenn man nicht auf gleiches Volumen auffüllt (Beispiele 3 bis 6 der Tabelle Ib), sondern nur umrechnet.

Tabelle Ib.

Einfluß des Volumens der Dithizon-Lösung.

a) 20 γ Pb, ausgeschüttelt mit 5 bzw. 20 *ccm* Dithizon-Lösung (1:10) und aufgefüllt auf 25 *ccm*.

1. 5 *ccm* E = 0,176, umgerechnet = 17,5 γ Pb
2. 20 „ „ = 0,204, „ = 20,5 „

β) 20 γ Pb, mit verschiedenen Raumteilen derselben Dithizon-Lösung ausgeschüttelt, jedoch nicht aufgefüllt.

	Dithizon-Lösung *ccm*	Dithizon-Konz.	E	E umgerechnet auf 10 *ccm*
3	5	1:10	0,755	0,38
4	10	1:10	0,44	0,44
5	20	1:10	0,265	0,53
6	20	1:20	0,26	0,52

Hieraus folgt, daß man immer dasselbe Volumen Dithizonlösung in möglichst gleicher Konzentration anwenden muß.

Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

Noch wichtiger für die Durchführung der Ausschüttelung ist die Einhaltung einer bestimmten Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Clifford und Wichmann haben zuerst darauf hingewiesen, daß das Optimum für diese Reaktion in Chloroformlösung bei den p_H-Werten 9,0—11,0 liegt, und daß außerdem ein Überschuß an Reagens die Grenze nach dem Neutralpunkt erweitert. Für Tetrachlorkohlenstoff liegt das günstigste Gebiet zwischen den p_H-Werten 8,0 und 10,0 (Tabelle II). Da aber der bisher meist benutzte Indikator Bromkresolpurpur außerhalb dieses Gebietes umschlägt, so ist seine Verwendung nicht möglich. Zumal in Gegenwart stark puffernder Substanzen wie Natriumcitrat können auf diese Weise, wie sich gezeigt hat, bedeutende Verluste auftreten. Ich empfehle als Indikator Thymolblau, das mit seinem Umschlagsgebiet von 8,0 bis 9,6 am besten den zu stellenden Anforderungen entspricht.

Tabelle II.
Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (20 γ Pb).

p_H	7,0	8,0	8,8	9,6	10,2	11,0
E	0,28	0,52	0,51	0,51	0,49	0,46

Störung durch oxydierende Substanzen.

Wichtig ist ferner, daß oxydierende Substanzen nicht vorhanden sein dürfen, weil sonst das schon eingangs erwähnte gelbe Oxydationsprodukt auftritt. Dieses läßt sich bei dreiwertigem Eisen und salpetriger Säure bis zu gewissen Grenzen durch Zusatz von Hydroxylamin, nicht aber durch Zusatz von Schwefeldioxyd vermeiden (Tabelle III). Die durch Wasserstoffsuperoxyd und seine Abkömmlinge entstehende Oxydation kann man auf diesem Wege nicht verhindern.

Tabelle III.
Einfluß von EisenIII-salzen. Gegeben 20 γ Pb.

Fe *mg*	Hydroxylamin *g*	E (530)	E (445)
0	0	0,515	0,285
3	0	0,515	0,54
6	0	0,54	0,58
12	0	0,17	0,65
0	0,3	0,57	0,295
3	0,3	0,51	0,31
6	0,3	0,52	0,31
12	0,3	0,56	0,41

E (445) zeigt das Anwachsen der Gelbkomponente.

Mehrdeutigkeit der Reaktion.

Verhalten gegen Wismut, Zink, Zinn und Thallium.

Es muß schließlich auch darauf hingewiesen werden, daß die Mehrdeutigkeit der Reaktion, die Fischer anfangs gleich 0 gesetzt hatte, inzwischen auf 3 angewachsen ist; denn in gleicher Weise reagieren Wismut, Zinn II und Thallium. Das ist bei der Verbreitung dieser Metalle eine sehr unerfreuliche Tatsache, muß man doch immer mit ihrer Gegenwart rechnen und sie deshalb in jedem Fall durch besondere Maßnahmen von der Reaktion ausschließen. Das kompliziert aber das Verfahren beträchtlich. Die bisher von Fischer und von Taeger angegebenen Wege zur Entfernung des Wismuts sind kaum gangbar; denn erstens sind dem Verfahren mit steigenden Wismutmengen sehr bald Grenzen gesteckt, und zweitens ist auch der Blei-Dithizonkomplex gegen Kaliumcyanid — wenn auch weit weniger als der Wismutkomplex — nicht völlig beständig (Tab. VI, S. 168 u. IX, S. 172); das gleiche gilt für den Vorschlag von O. B. Winter und Helen M. Robinson (22), das Wismut durch Ammoniak zu entfernen. Im Prinzip besser ist der von C. E. Willoughby (21) angegebene Weg. Das Wismut entfernt man hiernach durch Ausschütteln bei einem p_H-Wert von 2,0. Das Verfahren wird allerdings dadurch reichlich umständlich, daß ein sehr großer Überschuß an Dithizon notwendig ist, und daß man deshalb sehr häufig ausschütteln muß. Liegen größere Wismutmengen vor, so ist es praktisch undurchführbar. Auch ist das Ende der Reaktion nicht ohne weiteres erkennbar, da die organische Phase durch das stets in großem Überschuß vorhandene freie Dithizon immer intensiv grün aussieht. Hinzu kommt, daß bei diesem p_H-Wert Kupfer und Zink sich nicht mehr durch Kaliumcyanid maskieren lassen und somit den Verbrauch von Dithizon weiterhin beträchtlich steigern. Kupfer aber liegt, abgesehen von seinem natürlichen Vorkommen in Blut und Organen, von der Schwefelwasserstoff-Fällung her vor und wird sich kaum durch ein anderes Element ersetzen lassen.

Die Bedeutung des Zinks für die Ausführung der Reaktion ist bisher übersehen worden. In kleinen Mengen, unter 2 *mg*, läßt es sich bei den vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen ohne weiteres vernachlässigen. Größere Mengen aber können sich sehr unangenehm bemerkbar machen. Bei der sehr großen Verbreitung dieses Metalls (9) nimmt es nicht Wunder, wenn man es nicht selten in erheblichen Mengen im Stuhl oder in anderem Untersuchungsmaterial, z. B. Kautschukwaren, antrifft[1]). Durch Schwefelwasserstoff-Fällung läßt es sich nicht entfernen, da es bei einem p_H-Wert von 2,0 quantitativ mit dem Kupfer gefällt wird. Es verrät sich dem Kenner durch die etwas bläulicher rote Farbe seines Dithizonates. Gewiß ist es gegen Kaliumcyanid unbeständig, aber die der Vorschrift

[1]) Selbst das Blut enthält 0,5—2,5 *mg* Zn in 100 *g*!

entsprechende Kaliumcyanidkonzentration genügt nicht, um Mengen von 2 *mg* aufwärts beim Ausschütteln zu maskieren. So wird ein Teil des Bleies durch Zink verdrängt, und man erhält je nach der Menge des vorliegenden Zinks Verluste bis 25% und darüber (Tabelle IV). Man kann die so entstehenden Fehler einigermaßen aufheben, wenn man beim Ausschütteln die Kaliumcyanidkonzentration etwa dreifach stark nimmt und in jedem Fall so oft ausschüttelt, bis die mit 1%iger Kaliumcyanidlösung gewaschene fertige Dithizonatlösung nur noch schwach rosa gefärbt ist. Die Störung wird sich überall da besonders stark bemerkbar machen, wo man titrimetrisch arbeitet, d. h. solange ausschüttelt, wie eine Rotfärbung auftritt. Auch die Arbeitsweise von Clifford und Wichmann muß in diesem Punkt versagen.

Tabelle IV.
Blei in Gegenwart von Zink.

Zn	Pb	Pb wiedergefunden im Dithizon-Auszug					Nach Abzug des Eigen-Pb	Verlust
mg	γ	1	2	3	4	Sa		%
10	50	49	—	—	—	49	42,4	15,2
20	50	48	—	—	—	48	36,3	27,4
20	10	20,2	—	—	—	20,2	8,5	15,0
20	50	47	4	—	—	51	41,5	17
10	0	5	0	—	—	5	—	—
20	0	8,5	1,0	—	—	9,5	—	—
20	20	21,5	5,0	—	—	26,5	17,5	12,5
20	50	33	18,5	2,5	—	54	44,5	11
10	10	14,5	0,7	—	—	15,2	10,2	—
20	10	16	2	—	—	18	8,5	15
		Mit Dithizon 1:10, 3fache Kaliumcyanid-Konzentration						
20	10	20	0	—	—	20	10,5	—
20	50	59,2	2,7	0	—	61,9	52,4	—
10	50	55,4	—	—	—	55,4	48,8	2,4

Das Zinn, das nur in zweiwertiger Form mit Dithizon reagiert, läßt sich zur nicht mehr reagierenden, auch durch Hydroxylamin nicht mehr reduzierbaren vierwertigen Stufe oxydieren und somit auf einfache Weise unwirksam machen. Anders liegen die Dinge beim Thallium. Dieses zwar meist nur in Spuren vorkommende, aber sehr verbreitete Element reagiert nach Fischer in seiner einwertigen Form. Man müßte es also zur dreiwertigen Stufe oxydieren. Aber diese ist sehr unbeständig; sie wird nicht nur durch Hydroxylamin, sondern schon durch Kalium-

cyanid reduziert. Überdies konnte festgestellt werden, daß auch ThalliumIII-salze den bisherigen Mitteilungen entgegen mit Dithizon reagieren, wenn freilich auch wahrscheinlich mehr als Oxydationsmittel; denn es entstehen je nach Konzentration rote bis gelbe Farbtöne. Hinzu kommt außerdem, daß Thallium allein durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung vom p_H-Wert 2,0 zwar nicht gefällt, wohl aber von anderen Metallen mitgerissen wird (Kupfer). Es besteht also vorläufig keine Möglichkeit, das Thallium von der Reaktion mit Dithizon auszuschließen (Tab. IX, S. 172).

Anionen, Ammonium- und Hydroxylaminsalze.

Die Dithizonreaktion wird durch Anionen kaum gestört, sofern diese nicht oxydierende Eigenschaften besitzen wie Chromat, Persulfat u. a.

Ammonium- und Hydroxylaminsalze haben auf die Genauigkeit der Bestimmung keinen Einfluß. Sie machen sich nur, falls sie in größerer Konzentration vorliegen, in gewissem Sinne dadurch störend bemerkbar, daß selbst beim p_H-Wert 9,0 die grüne Farbe der organischen Phase hartnäckig bestehen bleibt, wenn Dithizon im Überschuß vorhanden ist. Es treten dann Mischfarben auf von Grün über Blaugrün, Grau und Violett bis Rot. Es ist also nicht immer ohne weiteres möglich, das Ende der Reaktion schon beim Ausschütteln festzustellen, ganz abgesehen davon, daß bei ungenügender Kaliumcyanidkonzentration (besonders bei größerem Volumen zu beachten!) rote Dithizonkomplexe anderer Metalle zu Täuschungen Anlaß geben können. Ein weiterer Ammoniakzusatz ist in solchem Fall unbedingt zu vermeiden, da bei einem höheren p_H-Wert als 10,0 bereits Verluste auftreten.

Verluste beim Waschen mit Ammoniak und Kaliumcyanid.

Diese Verluste sind bei der weiteren Behandlung der Tetrachlorkohlenstoffphase mit Ammoniak (1:200) und 1%iger Kaliumcyanidlösung nicht zu umgehen. Das stark verdünnte Ammoniak (1:200) ist alkalischer als dem p_H-Wert 10,0 entspricht; es ist bereits imstande, Blei aus dem Dithizonkomplex herauszulösen. Aus Tab. V (S. 168) ist dies ohne weiteres zu entnehmen. Ganz dasselbe gilt für die Behandlung mit Kaliumcyanid (Tab. VI a u. b, S. 168). Gibt man nun der Lösung durch Zusatz von Säure einen anderen p_H-Wert, etwa 8,5, so sind zwar die Verluste nur noch minimal, auf der anderen Seite werden dann aber etwa vorhandene Spuren von Wismut nicht mehr entfernt und können demzufolge das Ergebnis fehlerhaft beeinflussen (Tab. VIc, S. 168). Die verloren gegangenen Bleimengen lassen sich in den Kaliumcyanid- und Ammoniakauszügen wiederfinden. Für die Methodik ist das unveränderte Kaliumcyanid vorzuziehen; denn an sich können die im Verlauf der Bestimmung auftretenden Verluste gleichgültig sein, wenn man — was hier ohne

weiteres möglich ist — immer unter denselben Bedingungen arbeitet. Man darf dann allerdings auch nur je einmal mit den beiden Reagenzien auswaschen! Die am Schluß anfallende Lösung ist dann einfach dadurch definiert, daß sie, von einer bestimmten Bleimenge ausgehend, unter den angegebenen Bedingungen erhalten worden ist.

Tabelle V.
Einwirkung von Ammoniak.

a) 1 : 200	E	Verlust %	b) 1 : 10	E	Verlust %
Nicht behandelt .	0,52		Nicht behandelt .	0,55	—
Einmal behandelt .	0,50	4	Einmal behandelt .	0,395	28
Dreimal behandelt	0,455	13	Zweimal behandelt	0,29	47,3
Fünfmal behandelt	0,40	23			

Verlust je 0,024 = 4,6%.

Tabelle VI.
Einwirkung von Kaliumcyanid.

a) nicht gepuffert	E	Verlust %	b) beim p_H-Wert 8,5 E	Verlust %
Nicht behandelt	0,64	—	0,94	—
Zweimal behandelt	0,53	17	—	—
Dreimal behandelt	0,46	28	0,86	8,5
Viermal behandelt	0,43	33	—	—
Fünfmal behandelt	0,39	40	—	—
Durchschnittlicher Verlust je Behandlung =		9	—	3

c) Einwirkung auf Wismut (50 γ).

Nicht behandelt . . . . . E = 1,07
Einmal mit Kaliumcyanid (p_H-Wert 8,5) behandelt . = 1,02
Einmal mit Kaliumcyanid (p_H-Wert 11) behandelt . = 0,51

Wahl des Filters.

Auch die darauf folgende Filtration bedarf noch einiger Worte. Das gereinigte, von Dithizon freie Dithizonat kann man unbedenklich durch gewöhnliches Filtrierpapier geben. Es wurde niemals, entgegen den Angaben von S. L. Tompsett und A. B. Anderson (19), eine Verfärbung nach Gelb beobachtet. Dagegen ist das aschefreie Papier nicht geeignet. Es bewirkte stets eine Verfärbung der Dithizonatlösung, die offenbar auf einen geringen Säuregehalt zurückzuführen ist. Durch gewöhnliches Filtrierpapier wird eine reine Dithizonlösung infolge des Schwermetall-

gehaltes des Papiers stark verändert. Bei der „mixed color method" von Clifford und Wichmann, bei der ein Gemisch von Dithizonat und nicht umgesetztem Dithizon zu filtrieren ist, verdient dieser Punkt besondere Beachtung.

Folgerungen.

Ich stelle noch einmal fest: Um wirklich einwandfreie Ergebnisse zu bekommen, müßte bei allen Untersuchungen von organischem Material der eigentlichen Bleibestimmung vorausgehen:

1. Oxydierende Behandlung zur Entfernung von Zinn, sofern dies nicht bereits im Analysengang geschehen ist.

2. Entfernung oxydierender Bestandteile.

3. Ausschüttelung in saurer Lösung vom p_H-Wert 2.0, um Wismut zu entfernen.

Zu den beiden ersten, unumgänglich notwendigen Maßnahmen kommt dann häufig noch ein mehrfaches Ausziehen mit Dithizon oder eine Vorprobe aus einem aliquoten Teil überall da hinzu, wo größere Bleimengen vorliegen, was man ja von vornherein nicht wissen kann. Da man in den meisten Fällen, wie bei der Untersuchung von Blut, Faeces, Organen (Leber, Milz) und manchen Wässern, eine Schwefelwasserstoff-Fällung nicht umgehen kann, um größere Mengen Eisen auszuschließen, so bleibt die Einfachheit der Dithizonmethode lediglich eine unbewiesene Behauptung.

Dieser Vorwurf trifft auch das Verfahren von Clifford und Wichmann, bei dem das Blei zunächst in kleineren Anteilen mit Dithizon ausgeschüttelt wird. Nach Überführen in 1%ige Salpetersäure wird je nach der augenscheinlichen Menge Blei mit verschiedenen Mengen Dithizonlösung verschiedener Konzentration nochmals extrahiert und ohne Auswaschen des überschüssigen Reagenses colorimetriert. Hier liegt die schwache Stelle der Methode. Denn das freie Dithizon reagiert selbstverständlich mit den überall vorhandenen Schwermetallspuren, besonders dem Zink im Glas (10), und verändert damit schon in kurzer Zeit die Extinktionswerte ganz erheblich, wie Tab. VII (S. 170) zeigt. Außerdem ist auch die Verwendung des leichtflüchtigen Chloroforms an Stelle von Tetrachlorkohlenstoff bedenklich. Die in der Tabelle gegebenen Zahlen zeigen denn auch, daß die Cliffordsche Methode keineswegs einen Vorteil bedeutet. Diese Beurteilung wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, daß für jede Dithizonlösung eine vollständige Eichkurve gegen Blei einschließlich des Nullpunktes aufgestellt werden muß, da bereits die reine Dithizonlösung (also „Null") eine starke Extinktion bei 530 mμ zeigt, die natürlich entsprechend ihrer Konzentration schwankt. Es fehlt hier also der absolute Nullpunkt[1]).

[1]) Dieser fehlt zwar auch bei der elektrolytischen Methode liegt aber bei ihr ein für allemal fest.

Tabelle VII.
Mischfarbenmethode von Clifford.

Gegeben Pb γ	E	Gefunden Pb γ	E nach 1 Stde.	E nach 3 Stdn.	Änderung nach 3 Stdn. %
0	0,44	0	0,453	0,48	+ 9
10	0,625	12	0,64	0,665	+ 6,4
20	0,74	20	0,785	0,80	+ 8,2
8	0,54	6,6	0,565	0,58	+ 7,4
15	0,65	14	—	—	—
23	0,80	24	0,825	0,86	+ 7,5

Wie man sieht, sind die Änderungen ganz erheblich, obwohl die Röhrchen zuvor mit Säure ausgekocht und mit Dithizonlösung mehrmals ausgeschüttelt worden waren. Durch Verdunstung lassen sich diese Abweichungen nicht erklären. Denn erstens wurden die Lösungen hiergegen so gut wie möglich geschützt, und zweitens zeigte eine mit Filter 600 zum Vergleich durchgeführte Messung nach 3 Stdn. keine merkliche Extinktionsänderung.

Arbeitsvorschrift.

Den von mir erprobten Gang der Bestimmung, wenn Wismut, Zinn, Thallium und größere Mengen Zink nicht vorliegen, lasse ich hier folgen[1]). Die zur Untersuchung bestimmte Lösung wird mit 5 *ccm* 20%iger Natriumcitratlösung, 5 *ccm* 10%iger Hydroxylaminchloridlösung und 5 *ccm* 5%iger Kaliumcyanidlösung versetzt und nach Zugabe von Thymolblau mit Ammoniak neutralisiert, bis ein zwischen Gelb und Blau liegender Farbton erreicht ist. Dann gibt man genau 10 *ccm* Dithizonlösung zu, die immer annähernd die gleiche Konzentration haben soll (6—10 *mg* Dithizon/100 *ccm*) und schüttelt etwa $^1/_2$ Minute. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wird nacheinander mit je 15 *ccm* Ammoniak (1:200) und 1%iger Kaliumcyanidlösung gewaschen[2]) und vor dem Colorimetrieren durch ein trockenes Filter gegeben. Direktes Sonnenlicht und sehr helles zerstreutes Tageslicht sind zu vermeiden. Die Proben sind bis zum

[1]) Die Reinigung der Reagenzien ist oft genug beschrieben worden; ich füge hier nur an, daß ich das Natriumcitrat von Merck niemals bleifrei gefunden habe. Ich reinige es mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von etwas Kupfersulfat. Das Hydroxylaminchlorid pr. anal. von Kahlbaum ist fast immer bleifrei. Das Dithizon muß man mehrmals über das Ammoniumsalz reinigen; beim Ausschütteln mit Ammoniak (1:200) muß die Tetrachlorkohlenstoffphase wasserhell bis schwach rosa sein. — [2]) Die getrennte Behandlung ist vorzuziehen, da sie das Vorliegen störender Einflüsse eher erkennen läßt. Nur wenn Wismut vorliegt, wird mehrmals mit Kaliumcyanid gewaschen!

Colorimetrieren im Dunkeln aufzubewahren; die Gegenwart von Schwefelwasserstoff ist unbedingt auszuschließen.

Ergebnisse.

Allen aufgedeckten Fehlerquellen zum Trotz sind die mit dieser Arbeitsweise erhaltenen Zahlen — vorausgesetzt, daß keine Komplikationen durch die erwähnten Kationen oder oxydierende Substanzen vorliegen — recht gut (Tabelle VIII). Man muß allerdings auch jede frisch angesetzte Dithizonlösung auf ihre Brauchbarkeit prüfen, indem man die Extinktionsmoduln für 0 und 20 γ Blei bestimmt. Sie dürfen bei Anwendung einer Dithizonkonzentration von 10 *mg*/100 *ccm* im ersten Fall nicht höher liegen als 0,006, im zweiten Fall nicht mehr als 0,01 von 0,50 abweichen. Die Eichkurve biegt etwas von der Geraden ab; der Wert für 50 γ z. B. ist 1,22 statt wie berechnet 1,25.

Tabelle VIII.
Kontrollserie.

Pb gegeben:	24	6	42	15	3	56	73	97
Pb gefunden:	23,7	6	42,3	13,8	2	55	74,5	100
Fehler γ:	— 0,3	0	+ 0,3	— 1,2	— 1	— 1	+ 1,5	+ 3
Fehler %:	— 1,3	0	+ 0,7	— 8,0	— 33,3	— 1,8	+ 2,1	+ 3,1
Pb gegeben:	100	150	100	20	20	20	20	
Pb gefunden:	102	152	103	19,5	20,0	19,5	18,5	
Fehler γ:	+ 2	+ 2	+ 3	— 0,5	0	— 0,5	— 1,5	
Fehler %:	+ 2	+ 1,3	+ 3	— 2,5	0	— 2,5	+ 7,5	

Deutlicher als alle Worte zeigen die Zahlen der Tabelle IX (S. 172) die Schwierigkeiten, die einer exakten Bleibestimmung mittels Dithizons entgegenstehen. Fast alle Zahlen sind viel zu hoch! Der negative Ausfall der Bestimmungen in Gegenwart von Zinn ist dadurch zu erklären, daß dieses Metall flockig ausgefallen war und das Blei auf seiner Oberfläche adsorbiert hatte. Am Beispiel des Wismuts zeigt sich, wie unsicher es ist, das richtige Maß im Auswaschen mit Kaliumcyanid zu finden.

Auf Werte unter 5 γ verzichte man, da deren Unsicherheit zu groß wird. An dem in Tabelle X (S. 173) angeführten Beispiel eines destillierten Wassers zeigt sich, daß die auftretenden Schwankungen ganz erheblich sein können.

Natürlich wird die Fehlerbreite noch überall da größer, wo es sich um die Bestimmung in biologischem Material handelt; denn die sehr geringen Bleispuren der zahlreichen Reagenzien und die Anwesenheit fremder Kationen müssen sich naturgemäß bei den kleinsten Werten am empfindlichsten bemerkbar machen. Ein Fehler von 1 γ in dieser Größenordnung aber macht mehr als 20% aus und kann beim Umrechnen auf eine größere Menge Ausgangsmaterial ein völlig falsches Ergebnis liefern.

Tabelle IX.
Bleibestimmung mittels Dithizons in Gegenwart von Fremdmetallen.

	Metall	Menge *mg*	Pb gegeben *γ*	Pb gefunden *γ*	Fehler %	Bemerkungen
1	Bi	0,1	12	17	+ 42	Nr. 1—23 ausgewaschen bis Dithizonat augenscheinlich wismutfrei
2	„	„	42	53,5	+ 28	
3	„	„	3	4	+ 33	
4	„	„	8	11	+ 38	
5	„	0,02	17	25,5	+ 50	
6	„	„	6	12,5	+ 109	
7	„	„	28	30	+ 7,2	
8	Zn	5,0	38	43	+ 13	
9	„	„	7	8,5	+ 21	
10	„	„	4	6	+ 50	
11	„	1,0	11	14	+ 27	
12	„	„	33	37	+ 12	
13	Sn (IV)	2,0	22	12	— 45	
14	„	„	37	39,5	+ 6	
15	„	„	35	12,5	— 64	
16	Sn (II)	„	8	1	— 88	
17	„	„	20	9	— 55	
18	Tl (I)	0,05	10	12,5	+ 25	
19	„	„	41	45,5	+ 11	
20	Tl (III)	0,1	41	49	+ 20	
21	„	„	12	18	+ 50	
22	Fe	10,0	25	19,5	— 22*)	
23	„	„	4	6,5	+ 62*)	

Pb gefunden *γ*	Fehler %	
7	— 12,5	[1]
15	— 12	
8	+ 33	
25,5	— 9	

*) Siehe auch Tabelle III (S. 164).

[1]) Versuche Nr. 4—7, weiter ausgewaschen, bis KCN-Phase nicht mehr gelb.

Tabelle X.

Blei-Bestimmung in destilliertem Wasser, das 12 γ je Liter enthält.

Destilliertes Wasser	Pb gefunden γ	in 1 Liter γ	Fehler %
100	1,1	11	— 8
100	1,2	12	0
200	2,5	12,5	+ 4
200	1,9	9,5	— 21
500	4,2	8,4	— 30
500	3,2	6,4	— 47

Auch aus dem S. 171. letzter Absatz angeführten Grund ist von einer Bestimmung aus kleinen Ausgangsmengen unbedingt abzuraten.

B. Elektrolyse.

Einleitung.

Die elektrolytische Bleiabscheidung wurde im Zusammenhang mit der Dithizonmethode noch einmal geprüft, Fehlerquellen wurden soweit irgend möglich ausgeschlossen. Das konnte erst durchgeführt werden, seitdem uns im „Leifo K" ein Instrument von großer Empfindlichkeit zur Verfügung stand. Es mußten auch, um die Vorzüge der Dithizonmethode wettzumachen, die Werte unterhalb 30 γ besser erfaßt werden. Dazu war es zuvor nötig, die Nullpunktfärbung des Blindversuches möglichst zu vermindern. Dies gelingt in einfachster Weise durch Eintauchen der Anode in kochendes Wasser für 1 Sekunde, bevor sie mit der Lösung der Tetrabase in Berührung kommt. Die Hauptforderung ist durch Herabsetzung der Stromstärke und der Säurekonzentration und durch Erhöhung der Temperatur weitgehendst erreicht worden, so daß jetzt selbst Werte bis zu 5 γ herab erfaßbar sind.

Beziehungen der elektrolytischen Faktoren untereinander.

Der elektrolytische Vorgang ist von mehreren Faktoren abhängig: Säurekonzentration, Temperatur, Stromdichte und Umdrehungszahl des Rührers, die man alle beliebig variieren kann. Für die Bleibestimmung bestehen nun bestimmte eindeutige Beziehungen. Je höher die Anfangstemperatur des Bades ist, um so niedriger können Säurekonzentration und Stromdichte sein. Das gilt für die quantitative Bleiabscheidung, die, wie mit Dithizon und radiometrisch festgestellt worden ist [A. Necke und Herbert Müller (15), W. Messerschmitt und G. Tartler (13)], stets vollständig ist. Anders liegen die Verhältnisse beim Entstehen der Blaufärbung. Je nach der Temperatur, bei welcher das Bleidioxyd elektrolytisch gewonnen worden ist, reagiert es verschieden stark mit der

Tetramethylbase. Die bereits früher geäußerte Vermutung konnte also durch den Versuch bestätigt werden. Die Gründe für diese Temperaturabhängigkeit[1]) liegen anscheinend nicht beim Bleidioxyd, sonst müßte sie wohl auch bei der Umsetzung mit Kaliumjodid in Erscheinung treten (Tabelle XI). Es ist deshalb unumgänglich nötig, die einmal festgelegte Temperatur immer wieder anzuwenden[2]).

Tabelle XI.
Einfluß der Temperatur auf den Elektrolyse-Vorgang.

a) colorimetrisch				b) titrimetrisch		
Gegeben Pb	Temp.	E	Gefunden Pb	Gegeben Pb	Temp.	Verbrauch an Thiosulfat-Lösung
γ	°C		γ	*mg*	°C	*ccm*
20	15	0,12	18	2,0	25	2,18
50	15	0,30	50,5	2,0	37	2,19
20	30	0,126	19	2,0	46	2,19
50	30	0,297	50	2,0	66	2,20
100	30	0,58	102			
20	50	0,126	19			
50	60	0,257	42			
100	60	0,53	92			

Einfluß der Stickoxyde.

Wir haben früher unsere Bestimmungen mit 2,0 Amp. durchgeführt (14, 18). Wenn ich nun auf 0,5 Amp. herunter gegangen bin, so ist der Grund dafür in erster Linie in dem Auftreten von Stickoxyden zu suchen. Sie sind imstande, die Bleiabscheidung zu stören, wenn sie in größeren Konzentrationen auftreten, was natürlich bei den niedrigen Werten am deutlichsten in Erscheinung tritt. Es hat sich gezeigt, daß sich ihre Menge ansteigend von 0,5 auf 2,0 Amp. unter sonst gleichen Bedingungen etwa verfünffacht (Tab. XII, S. 175), bei ruhenden Elektroden wächst die Stickoxydmenge sogar auf etwa das 70—80fache des bei 0,5 Amp. und rotierender Kathode gefundenen Wertes an! Dies ist wohl zu beachten für den Fall, daß bei einer Bestimmung längere Zeit das Rotieren aussetzt [Tab. XIII, S. 175][3]).

[1]) Diese wird um so deutlicher, je höher die Säurekonzentration und je geringer die Bleimenge ist. — [2]) Während des Stromdurchganges wird nicht geheizt, da sich die Temperatur bis zum Schluß nur wenig verändert. — [3]) Dann muß man das Elektrat mit den Kathoden- und Anodenniederschlägen, die am besten mit Salpetersäure in Lösung gebracht werden, vereinigen und die Stickoxyde durch weitgehendes Eindampfen entfernen. Nun kann nach neuer Einstellung der Säurekonzentration die Analyse abermals durchgeführt werden.

Tabelle XII.

Stickoxyde in den Elektraten, gemessen durch Verbrauch an 0,01 n-Permanganat-Lösung (aus 1 *ccm* Elektrat).

Amp.	a) Kathode rotiert		b) Kathode ruht
	Temp. °C	Verbrauch Permanganat-Lösung *ccm*	Verbrauch Permanganat-Lösung *ccm*
0,5	20	0,1	3,0
1,0	„	0,2	7,0
2,0	„	0,5	8,2
4,0	„	1,6	—
0,5	50	0,1	3,7
1,0	„	0,3	4,0
2,0	„	0,6	7,2

Tabelle XIII.

Einfluß des Rührens.

Gegeben Pb γ	1. Rührens	Dauer des Unterbrechens Min.	2. Rührens	Gefunden Pb γ	Verlust %
100	—	60	—	45	55
50	—	70	—	20	60
50	20	60	20	30	40
100	20	60	20	15	85
100	20	60	20	20	80
100	20	30	20	45	55
100	20	20	20	40	60
100	20	10	20	95	5
100	—	—	70	95	5
100	—	—	90	100	0
50	—	—	90	50	0

Die beiden ersten Versuche wurden ohne jedes Rühren durchgeführt. Die drei letzten ohne Unterbrechung des Rührens zeigen, daß eine Verlängerung der Elektrolysedauer ohne jeden Einfluß auf das Ergebnis ist.

Einfluß der Säurekonzentration.

Für die Erfassung der kleinsten Werte ist die Säurekonzentration von besonderer Wichtigkeit. In einer früheren Arbeit ist bereits gezeigt worden, daß die untere Grenze der Bleiabscheidung mit der Säurekonzentration sinkt. Diese aber kann man, ohne kathodische Abscheidung befürchten zu müssen, nur dann erniedrigen, wenn man gleichzeitig die Temperatur

erhöht. So wurde die bisher übliche Zimmertemperatur verlassen und aus praktischen Gründen zu + 30 Grad übergegangen. Erst die Einsicht in die oben erwähnten Beziehungen zwischen Säurekonzentration und Temperatur ermöglichten die Beseitigung dieser von der Säurekonzentration ausgehenden Störung.

Störungen durch Anionen.

Erheblicher noch sind die Störungen durch Anionen (Tabelle XIV). Wenn auch Acetat und Sulfat bedeutungslos sind, so machen doch bereits sehr kleine Mengen von Chloriden und Phosphaten die Bestimmung unmöglich. Es ist deshalb notwendig, von den z. B. in Blut-, Kot- und Organasche enthaltenen Phosphaten und Chloriden möglichst restlos zu trennen. Das geschieht durch die schon aus anderen Gründen notwendige Schwefelwasserstoff-Fällung. Dieser Mangel der Methode läßt sich also ohne weiteres ausschalten (Näheres in einer späteren Arbeit).

Tabelle XIV.
Einfluß der Anionen auf die Elektrolyse.

Der Elektrolyt enthält	Gegeben Pb γ	Gefunden Pb γ
Nur Nitrate	0	0
„ „	20	20
„ „	50	50
„ „	50	51
Nur Cu als Sulfat, sonst Nitrat	50	51
$^1/_3$ des Elektrolyten als Sulfat, sonst Nitrat	50	48
0,5 *ccm* Salpetersäure (D 1,2), sonst nur Sulfat	0	1,5
„ „	20	20
„ „	50	48
$^1/_3$ Acetat, $^2/_3$ Nitrat	0	0
„ „	20	21
„ „	50	49
Chlorid (23,2 *mg*), sonst nur Nitrat	50	0
„ (116 *mg*), „ „	50	0
Na_2HPO_4 (1,2 *mg*), „ „	50	23
„ (6 *mg*), „ „	50	36
„ (24 *mg*), „ „	50	22

Störungen durch Kationen.

Die Störungen durch Kationen lassen sich vollständig beheben. Eisen und Zink stören nicht, Mangan und Thallium in kleinen Mengen werden bei den vorliegenden Bedingungen nicht abgeschieden (Tab. XVII, S. 180). Nur Wismut hat anfänglich Schwierigkeiten gemacht, die nunmehr durch

Herabsetzung der Stromstärke behoben sind (Tabelle XV). Selbst in Gegenwart von 500 γ Wismut läßt sich jetzt die Bleibestimmung ungestört durchführen. Die Mehrdeutigkeit im Sinne Fischers ist also bei der Elektrolyse gleich Null.

Tabelle XV.
Trennung: Blei—Wismut.

Gegeben Pb γ	Gegeben Bi γ	E	Gefunden Pb γ
0	100	0,038	1
0	200	0,028	0
0	500	0,032	0
20	200	0,132	19
20	500	0,122	18
50	100	0,295	49
50	200	0,32	54
50	500	0,29	48

Anforderungen an die Beschaffenheit von Eisessig und Tetrabase.

Die Umsetzung des Bleidioxyds mit der Tetrabase erfolgt ziemlich augenblicklich; man läßt jedoch die Elektrode unter mehrfachen Drehungen etwa 1 Min. in Berührung mit der gelösten Base[1]). Je Analyse werden 15 *mg* davon in 30 *ccm* reinstem, nochmals destilliertem Eisessig[2]) gelöst. Diese Lösung darf mit dem Leifoapparat in 5 *cm*-Schicht keine merkliche Lichtabsorption aufweisen und muß mindestens 12 Stdn. unverändert haltbar sein. Die zur Colorimetrie fertige Lösung bedarf keiner Filtration; sie hat außerdem den Vorzug erheblich größerer Lichtbeständigkeit gegenüber den Dithizonlösungen. Bei Anwendung reinster Reagenzien ist sie mindestens 24 Stdn. unverändert haltbar. Nur vor Oxydationsmitteln muß man sie schützen, doch ist Luftsauerstoff ohne merkliche Einwirkung.

Arbeitsgang.

Zusammengefaßt läßt sich die Methode wie folgt beschreiben: Das Analysengut, das etwa 12 *mg* Kupfer und 4—6 *g* Ammoniumnitrat enthalten und nicht mehr als 40 *ccm* betragen soll, wird mit Ammoniak neutralisiert, so daß die blaue Farbe des $Cu\text{-}NH_3$-Komplexes eben noch sichtbar ist und durch 1 Tropfen 20%ige Salpetersäure zum Verschwinden

[1]) Diese muß aus heißem Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen gelbem Schwefelammonium umkrystallisiert werden. Einmal so gereinigt, ist sie, im Dunkeln aufbewahrt, mindestens ein Jahr haltbar. — [2]) Der Eisessig wird durch zweimaliges Destillieren wiedergewonnen. Auf seine einwandfreie Beschaffenheit ist größter Wert zu legen.

gebracht werden kann. Man gibt 0,5 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) hinzu, bringt die Lösung in das Elektrolysiergefäß und füllt sie unter Rühren mit heißem bzw. kaltem Wasser soweit auf (etwa 100 *ccm* Gesamtvolumen), daß die Elektroden mit Flüssigkeit völlig bedeckt sind und die Temperatur 30—33° C beträgt. Unter dauerndem Rotieren der Kathode elektrolysiert man 20 Min. bei 0,5 Amp. und 2,3 Volt, wäscht mit destilliertem Wasser gut (etwa 1 *l*) aus, unterbricht dann das Rühren und den Strom. Die Anode taucht man 1 Sek. in siedendes Wasser, schleudert das anhaftende Wasser ab und bringt sie 1 Min. in einem Gefäß von ringförmigem Querschnitt, dessen Form durch die Abb. 22 verdeutlicht wird, mit genau 30 *ccm* der Lösung der Tetrabase in Eisessig in Berührung. Die so erhaltene blaue Lösung wird im Leifoapparat colorimetriert (Filter 570, für kleinere Werte unter 20 γ ist F 600 besser geeignet). Aus einer einmal aufgestellten Eichkurve entnimmt man die zugehörigen Bleiwerte.

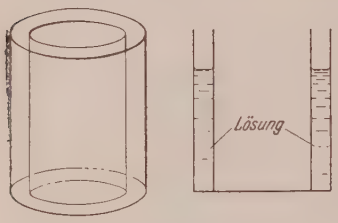


Abb. 22.

Um einen Anhaltspunkt zu geben, teile ich mit, daß unter den genannten Bedingungen E für 50 γ Blei und Filter 570 = 0,32 ist; für 0 γ beträgt E = 0,03. Dieser „Nullwert" addiert sich zu allen Bleiwerten und bewirkt damit eine Verschiebung der geradlinigen Kurve um 0,03 Einheiten nach oben. Die genannten Zahlen sind von der Beschaffenheit des Eisessigs abhängig. Man überzeugt sich deshalb bei jeder neuen oder wiedergewonnenen Menge durch zwei Proben mit je 50 γ Blei von der Brauchbarkeit des Reagenses.

Nachprüfung mit Dithizon.

Die in dieser Weise abgeänderte Methode wurde nochmals nach der oben gegebenen Vorschrift einer eingehenden Prüfung mit Dithizon unterzogen. Dabei wurde auf den Kathoden niemals auch nur eine Spur Blei gefunden. In den Elektraten ließen sich sehr geringe Mengen Blei von 1 bis höchstens 2 γ nachweisen. Auf der Anode mußte sich demnach das Blei praktisch zu 100% wiederfinden, was experimentell bewiesen werden konnte.

Beurteilung der Methode.

Wenn man dieser Methode den Vorwurf der Umständlichkeit macht, so muß auf eines hingewiesen werden: Die Elektrolyse erfaßt in einem Arbeitsgang Mengen von 5—5000 γ Blei und darüber ohne irgendwelche Änderung der Bedingungen. Man hat nur nötig, die größeren Bleimengen, die sich dem Auge bereits auf der Anode bemerkbar machen, durch Um-

setzung mit Kaliumjodid und anschließende Titration mit 0,01 n-Thiosulfatlösung auszuwerten[1]). In demselben einzigen Arbeitsgange wird auch die Trennung von den anderen Kationen durchgeführt; eine besondere Behandlung zur Unschädlichmachung von bestimmten Metallen, wie bei der Dithizonmethode, ist hier also überflüssig.

Ergebnisse.

Die Genauigkeit der Methode ist etwa die gleiche wie beim Dithizon (Tabelle XVI). Auch in der Praxis gibt sie, wie an mehreren Urin-Serien festgestellt worden ist, nahezu die gleichen Werte. Ich glaube, daß sie damit allen Ansprüchen, die man vernünftigerweise für den Zweck der Untersuchung menschlicher Ausscheidungen und Organe stellen kann, vollkommen gerecht wird.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß eine weitere Verfeinerung der Methode sehr wohl möglich ist. Insbesondere haben Versuche mit Mikro-Elektroden ermutigende Ergebnisse gezeitigt, bei denen Bleimengen bis zu 2 γ herab sicher wiedergefunden werden konnten. Vorläufig jedoch scheint mir diese Erhöhung der Empfindlichkeit nicht angebracht zu sein aus den gleichen Gründen, die oben bei Besprechung der Werte unter 5 γ bei der Dithizonmethode angeführt wurden. Außerdem würde die Anwendung der Mikro-Elektrolyse, die genaueres Einhalten eines weit kleineren Volumens und einer niedrigeren Säurekonzentration erforderlich macht, eine Erschwerung und Komplizierung der Ausführbarkeit bedeuten. Aus diesen Gründen haben meines Erachtens auch die elektrolytischen Methoden von Lindsey (12) und Wehrli (20) wenig Aussicht auf Einführung in die analytische Praxis, zumal die untere Grenze der Erfaßbarkeit hier [Lindsey (12)] bei den ganzen Milligrammen liegt!

Tabelle XVI.
Kontrollserie (Elektrolyse).

Pb gegeben γ	Pb gefunden γ	Fehler γ	%	Pb gegeben γ	Pb gefunden γ	Fehler γ	%
63	60	— 3	— 4,8	32	33	+ 1	+ 3,1
17	18,5	+ 1,5	+ 8,8	15	15	0	0
128	128	0	0	180	170	— 10	— 5,6
43	42	— 1	— 2,3	28	29	+ 1	+ 3,6
0	2	+ 2	—	6	7,5	+ 1,5	+ 25
8	9	+ 1	+ 12,5	50	49	— 1	— 2
85	78	— 7	— 8,2	50	50	0	0

[1]) Diese Art der Bestimmung arbeitet übrigens mit einer Genauigkeit von ± 1%!

Tabelle XVII.
Elektrolyse in Gegenwart von Fremdmetallen.

Metall	Menge *mg*	Pb gegeben γ	Pb gefunden γ	Fehler %
Bi	0,1	25	37,5	+ 50
„	„	63	67	+ 6,3*)
„	„	45	46	+ 2,2
„	0,05	43	40	— 7
„	„	15	20	+ 33
Zn	2,0	12	14	+ 16,6
„	„	22	18	— 18
„	„	45	44	— 2,2
Tl	0,1	23	24	+ 4,3
„	„	53	51	— 3,7
„	0,05	27	29	+ 7,4
Mn	0,1	18	16,5	— 8,3
„	„	48	43,5	— 9,4
„	0,3	32	30	— 6,3
Fe	10,0	10	14	+ 40
„	„	55	56	+ 1,8
„	„	25	27	+ 8
„	5,0	6	8	+ 33

*) Siehe auch Tab. XV (S. 177).

Zusammenfassende Beurteilung.

Soll nun zum Schluß ein Urteil abgegeben werden, welcher von beiden Methoden der Vorzug gebührt, so muß kurz zusammenfassend folgendes gesagt werden: Beide Methoden verlangen peinlichste Sauberkeit der Reagenzien wie der Arbeitsweise überhaupt und genaueste Einhaltung der Arbeitsvorschriften. Für beide ist außerdem eine größere Erfahrung des Ausführenden unerläßlich. Die Schwäche der Dithizonmethode liegt bei den Kationen. Solange es nicht gelingt, die Abtrennung vom Wismut erheblich zu verbessern und die Störungen, die vom Thallium ausgehen, zu beseitigen, wird man in der Untersuchungspraxis mit Fehlergebnissen rechnen müssen. Weiter bedeutet die Anwendung zahlreicher (und teurer) Reagenzien immer die Gefahr der Einschleppung von Verunreinigungen. Unangenehm ist ferner die geringe Haltbarkeit der Dithizonlösung. Ein physiologischer Übelstand muß noch erwähnt werden, daß nämlich durch das Hydroxylamin im Wechsel mit dem entfettenden Tetrachlorkohlenstoff schwere Hautschädigungen hervorgerufen werden, die nur langsam heilen. Auf der anderen Seite bedeutet das Vorhandensein eines absoluten Nullpunktes einen gewissen Vorzug, wozu noch die Unempfindlichkeit Anionen gegenüber kommt. Die Methode ist deshalb besonders gut für die Prüfung der Reagenzien geeignet.

Demgegenüber hat die Elektrolyse den Nachteil, keinen absoluten Nullpunkt zu besitzen; sie wird weiter sehr stark durch gewisse fremde Anionen gestört. Allerdings kommt diesem letzten Punkt insofern keine große Bedeutung zu, als das zu elektrolysierende Gut durch die vorhergehende Schwefelwasserstoff-Fällung von fremden Anionen leicht befreit werden kann. Einen Vorteil der Methode bedeutet die absolute Haltbarkeit des Reagenses, das durch einfaches Auflösen in Eisessig sofort verwendungsbereit ist. Überlegen wird sie durch ihre Universalität, die Mengen von 5—5000 γ und darüber in einem Arbeitsgang zu erfassen gestattet und dabei gleichzeitig die Trennung von anderen Kationen durchführt. Gerade für die hier in Rede stehende Untersuchung von organischem Material scheint mir darum die elektrolytische Bleibestimmung sicherer zu sein und deshalb den Vorzug zu verdienen.

Literatur.

1. B. Behrens und H. Taeger, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **96**, 282 (1935).
2. H. Bohnenkamp und W. Linneweh, vgl. diese Ztschrft. **97**, 384 (1934).
3. P. A. Clifford und H. J. Wichmann, Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **19**, 130 (1936).
4. P. W. Danckwortt und K. Höll, Deutsch. Tierärztl. Wochenschrft. **42**, 586 (1934).
5. Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 442 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).
6. Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934).
7. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern **12**, 44 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).
8. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vgl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935).
9. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, diese Ztschrft. **107**, 241 (1936).
10. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, diese Ztschrft. **107**, 252 (1936).
11. J. Kraus, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **95**, 434 (1935).
12. A. J. Lindsey, Analyst **60**, 744 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 128 (1936).
13. W. Messerschmidt und G. Tartler, Angew. Chem. **48**, 261 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 125 (1936).
14. A. Necke und Herbert Müller, Arch. der Pharm. **271**, 81 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 149 (1934).
15. A. Necke und Herbert Müller, Angew. Chem. **48**, 259 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 125 (1936).
16. P. Schmidt, F. Weyrauch, A. Necke und Herbert Müller, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **94**, 1 (1934); vgl. diese Ztschrft. **106**, 203 (1936).
17. K. Seelkopf und H. Taeger, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **94**, 539 (1933); vgl. diese Ztschrft. **106**, 202 (1936).

18. A. Seiser, A. Necke und Herbert Müller, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 96 (1929); vgl. diese Ztschrft. **80**, 448 (1930).
19. S. L. Tompsett und A. B. Anderson, Biochemical Journ. **29**, 1851 (1935).
20. S. Wehrli, Helv. Chimica Acta **18**, 546 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 126 (1936).
21. C. E. Willoughby, E. S. Wilkins und E. O. Kraemer, vgl. diese Ztschrft. **106**, 206 (1936).
22. O. B. Winter, Helen M. Robinson, F. W. Lamb und E. J. Miller, vgl. diese Ztschrft. **106**, 205 (1936).

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Chlorpikrin in Luft, Wasser und Lebensmitteln.

Von

W. Deckert und **Butra Prathithavanija** (Siam).

Aus dem Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg
(Direktor: Prof. Dr. K. Süpfle).

[Eingegangen am 11. Mai 1938.]

Chlorpikrin, ein Kampfstoff der Grünkreuzgruppe, ist infolge seiner verhältnismäßig großen Seßhaftigkeit und seiner starken Reizwirkung in gewisser Hinsicht den anderen Vertretern der Grünkreuzgruppe, z. B. dem Phosgen, überlegen. Aus dieser Tatsache sowie aus dem Umstand, daß dem Chlorpikrin im außerdeutschen Fachschrifttum vielfach ein ganz besonderes Interesse entgegengebracht wird, ergibt sich die Notwendigkeit, diesen Stoff im Rahmen des allgemeinen Luftschutzes eingehend zu berücksichtigen. Gegen die Einwirkung von Chlorpikrindämpfen und gegen die Reizwirkung der Dämpfe auf die Augen und auf die Schleimhäute des Nasen- und Rachenraumes gewährt die Gasmaske einen vollwertigen Schutz. Auch die Erkennung der Anwesenheit von Chlorpikrindämpfen in der Luft bereitet infolge der starken Reizwirkung und des eigentümlichen spezifischen Geruchs des Chlorpikrins keine Schwierigkeiten. Dennoch wird man sich nicht immer mit der subjektiven Feststellung der Anwesenheit von Chlorpikrin begnügen können. Gerade wegen der Seßhaftigkeit des Chlorpikrins und seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber Feuchtigkeit wird es in vielen Fällen nötig sein, Umfang und Stärke einer Chlorpikrinvergiftung exakt festzustellen, um die von Fall zu Fall zweckmäßigsten Schutzmaßnahmen ergreifen zu können. Dies gilt vor allen Dingen dann, wenn Trinkwasser sowie Lebens- und Futtermittel mit Chlorpikrin in Berührung gekommen sind. Hier müssen Methoden des chemischen Nachweises und der quantitativen Bestimmung zu Rate gezogen werden.

Über die Bestimmung von Chlorpikrindämpfen in Luft hat der eine von uns[1]) bereits früher einige Verfahren angegeben: 1. Die Bestimmung von Chlorpikrin durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff in essigsaurer Lösung zu Methylamin und Chlorwasserstoff, wobei die entstehende Menge Chlorwasserstoff bestimmt und auf Chlorpikrin berechnet wird. 2. Die Bestimmung von Chlorpikrin durch thermische Zersetzung bei 500° über Pottasche, wobei ebenfalls das gebildete Chlorid titrimetrisch bestimmt wird. Beide Verfahren setzen jedoch einen erheblichen Chlorpikringehalt der Luft voraus, wie er praktischen Verhältnissen nur selten entspricht. Die Verfahren dienten daher auch lediglich zur Kontrolle der Chlorpikrinkonzentration bei Laboratoriumsversuchen in einer Gaszelle.

Im folgenden soll nunmehr ein empfindlicheres colorimetrisches Bestimmungsverfahren für Chlorpikrin beschrieben werden, das auch den Anforderungen des praktischen Luftschutzes genügen dürfte.

Dieses Verfahren beruht auf der ebenfalls bereits von Deckert[2]) angegebenen Farbreaktion von Chlorpikrin mit Dimethylanilin. In seiner ursprünglichen Form wurde das Verfahren lediglich für den qualitativen Chlorpikrinnachweis verwendet. Filtrierpapierstreifen wurden in eine 10%ige Lösung von farblosem Dimethylanilin in Benzol getaucht und der Einwirkung der chlorpikrinhaltigen Luft ausgesetzt. Hellgelbe bis dunkelbraune Färbung der Streifen zeigt die Anwesenheit von Chlorpikrin an. Chlor, Brom und nitrose Gase färben ebenfalls das Dimethylanilinpapier, jedoch geben Chlor und Brom orangefarbene bis rote, nitrose Gase grüne Farbtöne. Außerdem verschwindet die Gelbfärbung durch Chlorpikrin in chlorpikrinfreier Atmosphäre wieder schnell, während die Färbung durch Chlor, Brom und nitrose Gase bestehen bleibt. Der Empfindlichkeitsgrad des Dimethylanilinpapiers ist jedoch gering, da Chlorpikrinmengen unterhalb 10 *mg* je 1 *l* Luft mit dem Papier nicht mehr nachzuweisen sind.

Neu wurde nun gefunden, daß die Dimethylanilin-Reaktion des Chlorpikrins wesentlich empfindlicher wird, wenn man das Chlorpikrin auf eine hochkonzentrierte, farblose Dimethylanilinlösung in Benzol einwirken läßt und dann die Lösung nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bis zum Sieden erhitzt. Eine 50%ige Lösung von Dimethylanilin in Benzol erwies sich für die meisten analytischen Fälle als praktisch; auf eine Ausnahme wird später eingegangen. Das Benzol kann ohne weiteres durch andere Benzolkohlenwasserstoffe ersetzt werden. Benzin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff erwiesen sich dagegen als ungeeignet.

Zur Feststellung des Empfindlichkeitsgrades der Dimethylanilinreaktion wurde eine Verdünnungsreihe von Chlorpikrin in Benzol herge-

[1]) W. Deckert, Ztschrft. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **109**, 485 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 109 (1930). — [2]) a. a. O.

stellt und zu je 1 *ccm* dieser Lösungen 1 *ccm* farbloses Dimethylanilin hinzugefügt, so daß also ein 50%iges Lösungsgemisch entstand. Das Gemisch wurde mit einem Tropfen Perhydrol versetzt und über der freien Flamme im Reagensglas bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt. Bei hohen Chlorpikrin-Konzentrationen tritt die Färbung bereits in der Kälte ein, verstärkt sich aber noch beim Erhitzen. Bei geringeren Chlorpikrinkonzentrationen tritt die Färbung erst während des Erhitzens oder in der ersten Minute nach dem Erhitzen auf. Die entstandene Färbung hält sich nach Erreichung des Maximums mindestens 24 Stdn. in Farbton und Farbstärke konstant. Während des Abkühlens des Lösungsgemisches tritt infolge von Wasserausscheidung (Perhydrolzusatz!) gewöhnlich eine Trübung der Lösung auf, die jedoch bald wieder von selbst verschwindet. Durch Filtrieren der Lösung durch ein kleines trockenes Wattefilter kann die Trübung im übrigen auch sofort beseitigt werden. Die Farbstärke steht in linearer Proportion zu dem Chlorpikringehalt und steigt von schwach Gelbrot bis tief Dunkelblutrot an. Der Farbton bleibt in allen Verdünnungsgraden der gleiche. Der Bestimmungsbereich für colorimetrische Messungen ist sehr groß; er geht von 10 γ bis etwa 5000 γ je 1 *ccm* Lösungsgemisch.

Dieses colorimetrische Verfahren zur Chlorpikrinbestimmung wurde bei einer größeren Anzahl von Laboratoriumsversuchen praktisch verwendet.

a) Die Bestimmung von Chlorpikrin in Wasser.

Schüttelt man chlorpikrinhaltiges Wasser mit einer 50%igen Lösung von Dimethylanilin in Benzol, so tritt nach Trennung der Schichten in der Dimethylanilinlösung nach Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd die Chlorpikrinreaktion ein.

Versuch:

10 *ccm* mit Chlorprikin gesättigtes Wasser wurde mit 2 *ccm* Reagenslösung 1 Min. lang in einem passenden Schütteltrichter bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der wäßrige Anteil wurde abgelassen und nochmals mit 2 *ccm* neu zugesetzter Reagenslösung ausgeschüttelt. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Sodann wurde je 1 *ccm* der verschiedenen Dimethylanilin-Benzol-Auszüge mit je einem Tropfen Perhydrol erwärmt.

Ergebnis:

1. Auszug — Reaktion: tiefdunkelblutrot, fast schwarz, undurchsichtig.
2. „ — „ hell-gelbrot, durchsichtig; entspricht etwa 50 γ Chlorpikrin.
3. „ — „ kaum mehr gefärbt.
4. „ — „ farblos.
5. „ — „ farblos.

Da 10 *ccm* bei 20° mit Chlorpikrin gesättigtes Wasser etwa 17 *mg* Chlorpikrin enthalten[1]), und bei der zweiten Ausschüttelung nur noch etwa 50 γ Chlorpikrin erhalten wurden, ist der Versuch ein Beweis dafür, daß bereits durch einmaliges Ausschütteln von chlorpikrinhaltigem Wasser mit Dimethylanilin-Benzol mehr als 99% der vorhandenen Chlorpikrinmenge dem Wasser entzogen werden.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde eine Anzahl mit Chlorpikrin versetzter Wasserproben untersucht. Mengen bis herab zu 0,5 *mg* Chlorpikrin in 1 *l* Wasser sind nach diesem Verfahren noch quantitativ bestimmbar. Die Empfindlichkeit der Dimethylanilin-Reaktion mit Chlorpikrin ist somit sogar noch empfindlicher als die Prüfung von in Wasser gelöstem Chlorpikrin durch Geschmack und Geruch; deren Wahrnehmungsgrenze liegt etwa bei 2 *mg* Chlorpikrin je 1 *l* Wasser.

b) Bestimmung von Chlorpikrin in trockenen Lebensmitteln, die mit Chlorpikrin in Berührung gekommen sind.

Aus trockenen Lebensmitteln kann man Chlorpikrin ohne Schwierigkeit mit Benzol ausziehen: man kann dann im Auszug die colorimetrische Chlorpikrinbestimmung vornehmen. Voraussetzung hierbei ist, daß bei der Extraktion nicht Stoffe in Lösung gehen, die den Chlorpikrinnachweis stören. Zur Prüfung dieses Vorgehens wurden einige wichtige Lebensmittel mit kleinen Chlorpikrinmengen in Berührung gebracht. Dies geschah so, daß je 1 *kg* der betreffenden Lebensmittel in einem großen Pulverglas mit je 1 *ccm* Chlorpikrin besprengt und dann kräftig durchgeschüttelt wurde, um das Chlorpikrin möglichst in dem gesamten Inhalt zu verteilen. Teilproben der Lebensmittel wurden dann, wenn nötig nach entsprechender Zerkleinerung, in eine Extraktionshülse gewogen und mit Benzol einmal ausgezogen. Mit 1,0 *ccm* des Extraktionsbenzols wurde die Dimethylanilinreaktion ausgeführt. Von Lebensmitteln wurden verwendet: Ungeschälte Kartoffeln (roh), Getreide (Hafer), Mehl (Weizen) und Brot. Von jedem dieser Lebensmittel wurden auch Benzolextrakte ohne vorherigen Chlorpikrinzusatz hergestellt; mit den Extrakten wurde die Dimethylanilinreaktion durchgeführt.

Die Versuche hatten folgendes Ergebnis:

Ausfall der Dimethylanilinreaktion im Benzolextrakt der Lebensmittel:

	mit Chlorpikrin	ohne Chlorpikrin
Kartoffeln	stark positiv	negativ
Korn	„ „	„
Mehl	„ „	„
Brot	„ „	„

[1]) Th. G. Thompson und J. H. Black, Ind. Eng. Chem. 12, 1066 (1920).

In allen Teilproben wurde selbstverständlich auch die Menge des vorhandenen Chlorpikrins colorimetrisch ermittelt, nur war es wegen der ungleichen Verteilung des Chlorpikrins nicht möglich, aus dem Befund der untersuchten Teilmengen Rückschlüsse auf die gesamte vorhandene Chlorpikrinmenge zu ziehen.

c) Die Bestimmung von Chlorpikrin in flüssigen Lebensmitteln.

Da das einfache Ausschütteln von flüssigen Lebensmitteln mit Benzol in vielen Fällen wegen zu starker Emulgierung mit großer Schwierigkeit verknüpft ist, wurde versucht, das Chlorpikrin durch Wasserdampfdestillation auszutreiben. Als Versuchsobjekt diente Milch.

Versuch:

50 *ccm* Milch + 0,1 *ccm* Chlorpikrin wurden mit 0,5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde fraktioniert aufgefangen, und zwar betrug jede Fraktion 10 *ccm*. Insgesamt wurden drei Fraktionen (a, b, c) zunächst aufgefangen. Der Chlorpikringehalt wurde nach Ausschütteln von 5 *ccm* der Fraktion mit 2 *ccm* 50%iger Benzol-Dimethylanilin-Lösung in der üblichen Weise nachgewiesen.

Ergebnis:

Fraktion a = starke Chlorpikrin-Reaktion
„ b = „ „ „ „ , stärker als a;
„ c = „ „ „ „ , stärker noch als b.

Es gelingt demnach zwar, Chlorpikrin aus Milch durch Wasserdampfdestillation auszutreiben und hier nachzuweisen, jedoch geht Chlorpikrin bei diesem Prozeß so langsam über, daß eine quantitative Abtrennung der vorhandenen Chlorpikrinmenge durch Wasserdampfdestillation auf Schwierigkeiten stößt. Zweifellos reicht die Temperatur des Wasserdampfes nicht aus, um das Chlorpikrin, dessen Siedepunkt bei 113° liegt, schnell genug überzutreiben. Es wurde daher darnach getrachtet, für die Dampfdestillation eine über 113° siedende Flüssigkeit zu finden, die einerseits Chlorpikrin gegenüber indifferent ist und es gut löst, andererseits sich nicht mit dem mitüberdestillierenden Wasser mischt. Xylol erwies sich hierfür als hervorragend geeignet.

„ Versuch:

50 *ccm* Milch + 0,1 *ccm* Chlorpikrin wurden mit 0,5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im siedenden Wasserbad 5 Min. lang erwärmt. Dann wurde die Milch einer Xyloldampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde fraktioniert aufgefangen, und zwar enthielt jede Fraktion 5 *ccm* Xylol. Die Fraktionen sahen gleichmäßig aus. Sie waren etwas durch mitüberdestilliertes Wasser getrübt, doch war die Trübung

durch Filtration leicht zu beseitigen. Je 1 *ccm* der Fraktionen wurde mit 1 *ccm* Dimethylanilin versetzt und wie üblich weiter behandelt.

Ergebnis:

Fraktion a = Reaktion sehr stark (dunkelblutrot, fast schwarz):
„ b = „ nur Spuren, aber deutlich;
„ c = „ „ „ „ „
„ d = „ „ „ „ „
„ e = „ „ „ „ „
„ f = „ „ „ „ „
„ g = „ „ „ „ „

Durch Xyloldampfdestillation gelingt es danach sehr schnell, Chlorpikrin aus Milch abzuscheiden. 0,1 *ccm* Chlorpikrin in 50 *ccm* Milch kann man schon fast quantitativ in den ersten 5 *ccm* des Xyloldestillates gewinnen. Daß die anderen Fraktionen auch noch Spuren von Chlorpikrin enthalten, liegt daran, daß ein Teil des Chlorpikrins in dem Xylol, das sich im Milchkolben kondensiert hat, gelöst zurückgeblieben ist.

Ein Kontrollversuch mit der gleichen Menge Milch ohne Chlorpikrinzusatz ergab völlig negativen Ausfall der Dimethylanilin-Reaktion in sämtlichen Fraktionen des Xyloldestillats.

Nach diesem sehr brauchbaren Ergebnis der Xyloldampfdestillation zur Isolierung von in Milch vorhandenem Chlorpikrin wurden gleichartige Versuche mit geringeren Chlorpikrinmengen angestellt. Diese fielen insofern noch günstiger aus, als bei geringem Chlorpikringehalt der Milch der Chlorpikrinnachweis bereits in der zweiten Fraktion des Xyloldampfdestillats restlos negativ war. Als untere Nachweisgrenze ergab sich 1 *mg* Chlorpikrin in 1 *l* Milch. Der Nachweis des Chlorpikrins in Milch ist demnach fast ebenso empfindlich wie der Nachweis in Wasser.

d) Die Bestimmung von Chlorpikrin in Fetten.

Als Untersuchungsmaterial diente in diesem Falle Schweineschmalz. Chlorpikrinfreies Schweineschmalz wurde in der fünffachen Menge warmem Xylol gelöst und die Lösung destilliert. Das klare Destillat gibt mit Dimethylanilin keine Farbreaktion. Ist jedoch das Schmalz chlorpikrinhaltig, dann befindet sich, ebenso wie bei der Milch, die Hauptmenge des vorhandenen Chlorpikrins bereits in den ersten 5 *ccm* des Xyloldestillats.

e) Der Chlorpikrinnachweis in Luft unter Verwendung des Gasspürgerätes nach Dräger-Schröter (DS.-Gerät).

Es ist bekannt, daß Chlorpikrin mit Leichtigkeit in Silicagel, z. B. in den Silicagelröhrchen des Gasspürgerätes nach Dräger-Schröter[1]),

[1]) G. A. Schröter, Angew. Chem. **49**, 164 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 148 (1937/38).

adsorbiert wird. Zum Nachweis des adsorbierten Chlorpikrins braucht die Adsorptionsmasse des Röhrchens nur mit 2—3 Tropfen Dimethylanilin und 1 Tropfen Perhydrol versetzt zu werden. Innerhalb weniger Minuten tritt Chlorpikrinreaktion auch ohne Erwärmen ein. 0,1 *mg* Chlorpikrin gibt noch eine deutliche positive Reaktion. Werden 5 *l* Luft durch ein Adsorptionsröhrchen gesaugt, dann läßt sich noch eine Konzentration von 20 *mg* Chlorpikrin je Kubikmeter Luft nachweisen, eine Chlorpikrinkonzentration, bei der die Augen eben erst zu tränen anfangen.

Eine Verdünnung des Dimethylanilins mit Benzol oder Xylol bei Ausführung dieser Reaktion ist nicht vorteilhaft, da die Benzolkohlenwasserstoffe das Chlorpikrin aus der obersten Silicagelschicht, in der es angereichert ist, herauswaschen und über das ganze Adsorptionsmittel verteilen. Daher fällt bei Verwendung von Benzolkohlenwasserstoffen als zusätzlichem Lösungsmittel die Reaktion stets erheblich schwächer aus.

Der Chlorpikrinnachweis mit Hilfe des DS.-Gerätes empfiehlt sich auch als qualitativer Vorversuch bei der Prüfung von Lebensmitteln und Materialien, bei denen der Verdacht einer Vergiftung mit Chlorpikrin besteht. Einige Proben des Materials werden auf den dem DS.-Gerät beigegebenen Papptrichter gebracht; durch diesen hindurch wird ein Luftstrom durch das Prüfröhrchen gepumpt. Bei negativem Ausfall dieser Vorprobe erübrigt sich eine nähere analytische Untersuchung des betreffenden Materials. Bei positivem Ausfall kann die quantitative Chlorpikrinbestimmung nach einer der vorgeschriebenen Methoden erfolgen.

Zusammenfassung.

Es wird ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Chlorpikrin beschrieben, mit dem kleine Chlorpikrinmengen in Wasser, Lebensmitteln und Luft bestimmt werden können. Das Verfahren beruht auf einer Farbreaktion des Chlorpikrins mit Dimethylanilin in Gegenwart von Sauerstoff. Für die Ausführung der Chlorpikrinbestimmung werden verschiedene Modifikationen angegeben, je nach dem Material, in dem das Chlorpikrin ermittelt werden soll: Ein Ausschüttelungsverfahren für die Chlorpikrinbestimmung in Wasser, ein Extraktionsverfahren für die Chlorpikrinbestimmung in trockenen Lebensmitteln, ein Destillationsverfahren für die Chlorpikrinbestimmung in Fetten und ein Xyloldampfdestillations-Verfahren für die Abtrennung von Chlorpikrin aus Milch und anderen flüssigen Lebensmitteln. Ferner wird die Eignung der Reaktion auch für den Spurennachweis von Chlorpikrin in Luft unter Verwendung des Gasspürgerätes nach Dräger-Schröter festgestellt. Das Verfahren gestattet in Lebensmitteln noch den Nachweis von Chlorpikrinmengen, die geruchlich und geschmacklich nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen sind. Die Erfassungsgrenze für den Chlorpikrinnachweis liegt bei 10 γ Chlorpikrin. Die Grenzkonzentration ist gleich 10^{-5}. Maßgebend für die

hohe Empfindlichkeit des Verfahrens ist jedoch die Leichtigkeit, mit der die noch unterhalb der Grenzkonzentration liegenden Chlorpikrinmengen aus den verschiedensten Substanzen abgetrennt und angereichert werden können und somit bestimmbar werden. Der Bestimmungsbereich des colorimetrischen Verfahrens liegt zwischen 10 γ und 5000 γ.

Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse.

Von

C. Mayr und A. Gebauer.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

[Eingegangen am 4. Juni 1938.]

Während diese Abhandlung im Drucke war, erschien in der Zeitschrift „Mikrochimica Acta" 3. Band, 3. Heft, S. 258 (eingelaufen am 20. Juni 1938) eine Veröffentlichung von J. V. Dubský und V. Šindeláf mit dem Titel: Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure, in der die Verfasser auf indirektem, rein qualitativem Wege „einwandfrei" nachzuweisen glauben, daß die Verbindung $Fe(II)(SCH_2COONH_4)_2$ farblos sei, während auf Grund einer in keiner Weise dem beabsichtigten Zweck dienenden quantitativen Untersuchung der roten Komplexverbindung die Formel $Fe(III)(SCH_2COONH_4)_3$ zukommen soll. Wir werden uns erlauben, auf die Unrichtigkeit dieser Beweisführung nächstens in dieser Zeitschrift zurückzukommen.

R. Andreasch[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß Eisensalzlösungen, die mit Thioglykolsäure versetzt worden sind, beim Alkalischmachen eine intensive Rotfärbung annehmen, und schreibt diese dem Entstehen des Ammoniumsalzes einer Ferrithioglykolsäure zu.

In der Literatur wird des öfteren auf diese Farbreaktion hingewiesen, und sie ist schließlich auch zum Nachweis der Thioglykolsäure herangezogen worden.

Da das sich bildende Komplexsalz des Eisens in alkalischem Medium leicht löslich zu sein scheint, so wurde im folgenden versucht, diese Eigenschaft analytisch auszunutzen. Es war naheliegend, Untersuchungen in der Richtung anzustellen, Kationen, die in alkalischem Medium fällbar sind, in dieser Weise von Eisen abzutrennen. Ehe jedoch die Versuche und die Ergebnisse der ausgearbeiteten Methoden beschrieben werden, erscheint es notwendig, sich mit der Frage zu beschäftigen, in welcher Art Ferrisalze (bzw. Ferrosalze) mit Thioglykolsäure in Reaktion treten und welche Verbindungen bei dieser Reaktion zwischen den genannten beiden Körpern auftreten.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 1390 (1879); vgl. diese Ztschrft. **18**, 601 (1879).

Wie bereits erwähnt, glaubte Andreasch annehmen zu dürfen, daß die Rotfärbung verursacht sei durch das Entstehen des Ammoniumsalzes einer Ferrithioglykolsäure, dem er folgende Formel zuschrieb:

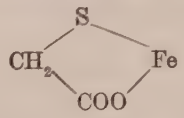
$$Fe(SCH_2COONH_4)_3.$$

Er hielt es für wahrscheinlich, daß das Ferri-Ion oxydierend auf den Thioglykolsäure-Rest einwirkt, während gleichzeitig das durch diese Reaktion entstehende Ferroeisen durch den Sauerstoff der Luft wiederum in Ferrieisen umgewandelt wird, so daß das Eisen-Ion als Sauerstoffüberträger in Funktion tritt.

Seither haben sich einige amerikanische Forscher mit dem Problem der katalytischen Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure befaßt, die in vielen Beziehungen in Parallele gesetzt werden kann mit dem Redoxsystem Cystein-Cystin[1]).

Auch R. K. Cannan und G. M. Richardson[2]) beschäftigten sich damit, den Mechanismus der katalytischen Oxydation der Thioglykolsäure auf experimentellem Wege zu verfolgen. Es gelang ihnen aber trotz vieler, in verschiedenster Form durchgeführter Versuche nicht, Produkte zu fassen, die geeignet waren, den sich bei der Oxydation abspielenden Prozeß formelmäßig darlegen zu können, da die sich bildenden Körper sicherlich nur in einem eng begrenzten p_H-Bereich beständig sind, wie die folgenden Versuche zeigen.

Den richtigen Weg zur Isolierung der den Reaktionsmechanismus aufklärenden Zwischenprodukte scheint Maxwell Schubert[3]) eingeschlagen zu haben. Er versetzte eine luftfreie Lösung von 1 Mol Ferro-Eisen-Salz mit 2 Molen Thioglykolsäure in einer Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit luftfreier Kalilauge, wobei in schwach saurem Medium ein gelber Niederschlag ausfiel, dem, soweit sich aus dem Ergebnis seiner experimentellen Untersuchungen folgern läßt, die Formel



zukommen dürfte.

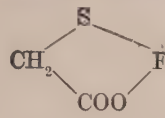
Bei weiterem Zusatz von Kalilauge geht der zuerst entstandene Niederschlag in Lösung unter Bildung eines roten Eisenkomplexes, von dem Schubert annimmt, daß ihm die Zusammensetzung $Fe(SCH_2COOK)_2$ zukommen dürfte.

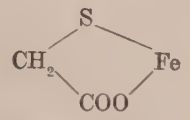
Ein größerer Überschuß von Kalilauge führt schließlich zur Abscheidung von Eisenoxydhydrat.

---

[1]) L. Michaelis, Journ. of Biol. Chem. **84**, 777 (1929). — [2]) Biochemical. Journ. **23**, 1242 (1929). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4077 (1932).

Da der Reaktionsverlauf, der sich zwischen Eisen und Thioglykolsäure im alkalischen Medium abspielt, für die weiteren Anwendungen auf analytischem Gebiete von ausschlaggebender Bedeutung ist, so war es wohl die erste Aufgabe, die in ihrer experimentellen Durchführung keineswegs klar erscheinenden Versuche Schuberts zu wiederholen.

Unter der Annahme, daß dem bei der Reaktion zwischen Ferroeisen und Thioglykolsäure im schwach sauren Medium ausfallenden gelben Niederschlag die Formel  zukommt, ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:

$$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,CH_2(SH)-COOH + 2\,NaOH = \text{  }$$

$$+ CH_2(SH)COOH^1) + 2\,NaCl + 6\,H_2O.$$

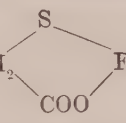
Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde von obiger Formel äquivalenten Mengen ausgegangen unter Benutzung eines 5%igen Überschusses von Thioglykolsäure und Natronlauge. Es wurde eine Apparatur konstruiert, die vollkommenen Luftausschluß gewährleistete. Alle Reaktionen wurden im Stickstoffstrom durchgeführt, der in üblicher Weise gereinigt wurde. Als Reagenzien wurden verwendet: Krystallisiertes reinstes Ferrochlorid, das von der oberflächlich entstandenen Oxydationsschicht durch Waschen mittels Methylalkohols gereinigt wurde; ferner eine nach P. Klason und T. Carlson[2]) selbst dargestellte Thioglykolsäure mit dem Siedepunkt 119°/12 *mm* und einem Prozentgehalt von 99,5, wie die im folgenden ausgearbeiteten Titrationen ergaben. Außerdem fand eine methylalkoholische etwa 5 n-Natronlauge Verwendung.

Als Gesamtsumme an Lösungsmittel (Methylalkohol) wurde um etwa 20% mehr verwendet, als für die Lösung des nach der Reaktionsgleichung entstandenen Natriumchlorids erforderlich ist (etwa 30 *ccm* Methylalkohol für 0,1 *g* krystallisiertes Ferrochlorid).

Nach erfolgter Bildung des Niederschlages wurde dieser in der Apparatur selbst im Stickstoffstrom abfiltriert und gewaschen. Der anfangs gelb ausfallende Niederschlag wurde gelegentlich des Waschens mit Methylalkohol jedenfalls infolge der geänderten Wasserstoff-Ionen-Konzentration bald braun und schließlich schwarz gefärbt. Dies ist

[1]) Dieses an der Reaktion nicht beteiligte Molekül Säure ist notwendig, um der Lösung die zur Existenzmöglichkeit der unlöslichen Verbindung notwendige Wasserstoff-Ionen-Konzentration zu geben. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 732, 740 (1906); vgl. diese Ztschrft. **50**, 582 (1911).

eine sehr auffällige Tatsache, die jedoch Schubert gar nicht zu erwähnen für notwendig fand. Nach dem Trockensaugen im Stickstoffstrom wurde die Nutsche mit dem Niederschlag sofort in einen mit Stickstoff erfüllten Exsiccator gebracht und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Unter Annahme der Richtigkeit obiger Reaktionsgleichung, die übrigens schon durch die Einhaltung der der Gleichung entsprechenden äquivalenten Reaktionsmengen eine gewisse Stütze erhält, muß in der Ver-



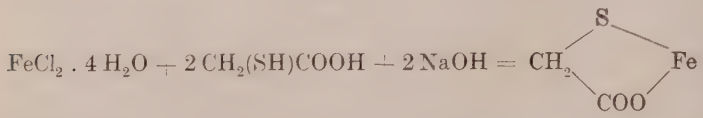
bindung: CH_2 Fe ein Verhältnis von Eisen zu Schwefel wie 1:1 auftreten, was einem Prozentgehalt von Eisen = 38,35% und von Schwefel = 21,91% entspricht.

Die gefundenen Analysenresultate weisen wohl auch ein Verhältnis von Eisen zu Schwefel wie 1:1 auf, ohne jedoch einen genaueren Einblick in den molekularen Aufbau der Verbindung zu erlauben.

Erhaltene Resultate für		Für das Verhältnis 1:1 errechnet
Fe	S	S
27,80%	15,72%	15,96%
30,46%	17,10%	17,49%

Die Reindarstellung dieser Verbindungen ist eine äußerst schwierige Aufgabe, da, wie oben gezeigt wurde, bereits beim Filtrieren im Stickstoffstrom eine Farbveränderung auftritt, die jedenfalls als Folge einer wenn auch nur teilweisen Zersetzung anzusehen ist. Außerdem ist für vollständige Abscheidung die Einhaltung einer bestimmten Acidität unbedingt nötig. Auch die Unmöglichkeit, das gefällte Produkt einer besonderen Reinigung zu unterziehen, verhindert die Darstellung genügend reiner Verbindungen. In Anbetracht aller hier erwähnter Schwierigkeiten muß man sich wohl mit den oben angegebenen Resultaten zufrieden geben, um so mehr, als sie ja zur Genüge beweisen, daß in dem sich bildenden Komplex, dessen reinere Darstellung unmöglich erscheint, das Verhältnis von Eisen zu Schwefel gleich 1:1 genügend bewiesen erscheint.

Um die Richtigkeit der Formel auch noch in anderer Weise zu stützen, wurde ein Versuch in folgender Art durchgeführt: Entsprechend der Reaktionsgleichung



$$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,CH_2(SH)COOH + 2\,NaOH = \quad CH_2 \quad Fe$$

$$+ CH_2(SH)COOH + 2\,NaCl + 6\,H_2O$$

wurden genaue Einwagen von Ferrochlorid, Thioglykolsäure und Natron-

lauge in methylalkoholischer Lösung in einen mit Stickstoff erfüllten Meßkolben gebracht: nach erfolgter Reaktion wurde zur Marke aufgegossen: die in einem aliquoten Teil der Lösung verbliebenen restlichen Reaktionskomponenten wurden der Analyse unterworfen, wodurch auf die Zusammensetzung des Niederschlages, der in diesem Fall seine rein gelbe Farbe behielt, geschlossen werden konnte.

Es wurden im Versuch a)

0.3253 *g* Ferrochlorid kryst., entsprechend 0.0913 *g* Eisen und 0.1170 *g* Chlor,
0.3239 *g* Thioglykolsäure, entsprechend 0.1126 *g* Schwefel, und
0,1352 *g* Natriumhydroxyd angewendet.

Im Versuch b) gelangten zur Anwendung:

0.3562 *g* Ferrochlorid kryst., entsprechend 0.0999 *g* Eisen und 0.1261 *g* Chlor,
0.3310 *g* Thioglykolsäure, entsprechend 0.1151 *g* Schwefel, und
0,1439 *g* Natriumhydroxyd.

Die Reaktionskomponenten wurden in methylalkoholischer Lösung in einen Kolben von 250 *ccm* gebracht. Nachdem die Reaktion beendet war und der Niederschlag sich in rein gelber Farbe abgeschieden hatte, wurde die überstehende klare Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtriert: in einem Teil des Filtrates wurde qualitativ die Abwesenheit von Eisen erwiesen. Ferner wurde in 50 *ccm* des Filtrates einerseits eine Schwefelbestimmung, andererseits eine Chlorbestimmung durchgeführt, um daraus zu errechnen, welche Mengen von Thioglykolsäure sich an der Reaktion beteiligt hatten. Ebenso konnte aus der Chlorbestimmung ermittelt werden, welche Mengen von Natriumchlorid sich im Laufe der Reaktion gebildet hatten. In 50 *ccm* des Filtrates wurden erhalten

für a) 0,0806 *g* Bariumsulfat,
für b) 0,0830 *g* Bariumsulfat.

Daraus errechnen sich die nicht in Reaktion getretenen Thioglykolsäuremengen

für a) zu 0,1587 *g* und
für b) zu 0,1639 *g*.

Die in Reaktion getretenen Thioglykolsäuremengen ergeben sich demnach aus der Differenz der angewendeten und der nicht in Reaktion getretenen Mengen im Versuch

a) zu 0,1652 *g* und im Versuch
b) zu 0,1671 *g*.

Nachdem sich aus dem qualitativen Versuch ergibt, daß sämtliches Eisen sich an der Umsetzung beteiligt hat, so haben im Versuch

a) 0.0913 *g* Eisen reagiert mit 0.1652 *g* Thioglykolsäure, entspr. 0,0576 *g* Schwefel,
b) 0.0999 *g* Eisen reagiert mit 0.1671 *g* Thioglykolsäure, entspr. 0,0581 *g* Schwefel.

Zur Bildung der Komplexverbindung wurden demnach verbraucht:

	Eisen	Schwefel	Für das Verhältnis 1:1 errechneter Schwefelwert
a)	0,0913 *g*	0,0576 *g*	0,0527 *g*
b)	0,0999 *g*	0,0581 *g*	0,0574 *g*

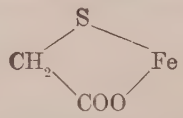
Daß das im Reaktionsgemenge auftretende Chlor-Ion sich an der Komplexbildung in keiner Weise beteiligt hat, ergibt sich daraus, daß das gesamte Chlor im Filtrat nachgewiesen werden konnte, wie folgende Versuche zeigen. Es wurden in 50 *ccm* des methylalkoholischen Filtrates im Versuch

a) 0,0951 *g* Silberchlorid, entsprechend 0,0235 *g* Chlor und im Versuch

b) 0,1019 *g* Silberchlorid, entsprechend 0,0252 *g* Chlor gefunden.

Das entspricht aber einer Gesamtmenge von 0,1175 *g* Chlor im Versuch a) und von 0,1170 *g* Chlor im Versuch b), während für a) 0,1170 *g* Chlor und für b) 0,1161 *g* Chlor berechnet waren.

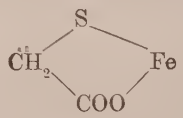
Aus den hier angeführten Analysenresultaten ergibt sich demnach für die unlösliche gelbe Verbindung die prozentuale Zusammensetzung.

Der Formel:  entsprechend errechnen sich folgende in

Spalte I angeführte Werte; aus den Versuchen a) und b) hingegen erhält man die in den Spalten II (Versuch a) und III (Versuch b) angeführten Zahlen.

	I	II	III
Kohlenstoff	16,45%	17,00%	16,52%
Wasserstoff	1,36%	1,38%	1,37%
Sauerstoff	21,91%	22,77%	22,06%
Schwefel	21,91%	22,77%	22,06%
Eisen	38,35%	36,10%	37,94%
	99,98%	100,02%	99,95%

In Anbetracht der Schwierigkeit, die gelbe Komplexverbindung anderweitig in einer für die Analyse geeigneten reinen Form zu fassen, sind die angeführten Resultate sicher als sehr gute zu bezeichnen und können als genügender Beweis für die Richtigkeit der Formel:



angesehen werden.

War es also schon bei der eben beschriebenen Verbindung wegen ihrer eng umrissenen Existenzbedingungen äußerst schwierig, ihre Zusammensetzung mit genügender Genauigkeit festzulegen, so traten uns

bei der in allen Lösungsmitteln äußerst leicht löslichen, tiefrot gefärbten Komplexverbindung noch weit größere Schwierigkeiten entgegen. Es konnte daher auf ihre Zusammensetzung nur aus der entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O + 4\,NaOH + 2\,CH_2(SH)COOH = Fe(SCH_2COONa)_2 + 2\,NaCl + 8\,H_2O$$

zu ihrer Bildung erforderlichen Menge Natronlauge geschlossen werden.

Stimmt diese Reaktionsgleichung, dann muß nach Zusatz der in der Gleichung angegebenen Natronlaugemenge der zuerst entstandene gelbe Niederschlag eben in Lösung gehen. Also wurde eine Art Titration ausgeführt, indem man zuerst die methylalkoholische Lösung von Ferrochlorid mit Stickstoff sättigte, die berechnete Menge Thioglykolsäure zusetzte und nun unter fortwährendem Durchleiten von Stickstoff aus einer Bürette langsam und unter Schütteln Lauge zufließen ließ. Nach Zusatz der Hälfte der nach obiger Gleichung erforderlichen Laugenmenge trat keine weitere Fällung mehr ein, was als Beweis für die Gültigkeit der folgenden Reaktionsgleichung zu werten ist:

$$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O + 2\,CH_2(SH)\,COOH + 2\,NaOH = \begin{matrix} & S & \\ CH_2 & & Fe \\ & COO & \end{matrix} + CH_2(SH)COOH + 2\,NaCl + 6\,H_2O.$$

Es wurde nun weiter Lauge zugesetzt, bis der gelbe Niederschlag in Lösung gegangen war. Dazu wurde um 0,05 *ccm* mehr Lauge verbraucht, als die zur Lösung der Verbindung berechnete Menge von Natronlauge beträgt.

Durchführung des Versuches.

Einer eingewogenen Ferrochloridmenge von 0,4242 *g* und der ihr der Reaktion nach entsprechenden Thioglykolsäuremenge von 0,4264 *g* entspricht zur Bildung des unlöslichen Komplexes $\begin{matrix} & S & \\ CH_2 & & Fe \\ & COO & \end{matrix}$ eine Natronlaugemenge von 0,1969 *g*. Tatsächlich wurde bis zu dem Augenblick, wo keine weitere Vermehrung des Niederschlages mehr beobachtet werden konnte, eine Natronlaugemenge von 0,1995 *g* verbraucht. Bedenkt man die Schwierigkeiten, die mit der Erkennung des stöchiometrischen Punktes verbunden sind, so ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert wohl als eine genügende anzusprechen. Bei weiterem Zusatz obiger Natronlauge trat schließlich vollkommene Lösung (Bildung der roten Komplexverbindung) ein bei einem Gesamtverbrauch

von 0,3956 *g* Lauge. Berechnet war für die vollständige Bildung des roten Komplexes eine Natronlaugemenge von 0,3939 *g*.

Aus diesem Versuch ergibt sich wohl mit genügender Sicherheit, daß der leicht löslichen roten Ferrokomplexverbindung die Formel $Fe(SCH_2COONa)_2$ zukommt, die demnach als ferrothioglykolsaures Natrium bezeichnet werden kann.

Wie schon in der Einleitung betont worden ist, war es Hauptzweck dieser Arbeit, die Fähigkeit des Eisens, mit Thioglykolsäure einen im alkalischen Medium beständigen, wasserlöslichen Komplex zu bilden, analytisch auszuwerten. Es wurden also Versuche in der Richtung angestellt, Kationen, die in alkalischem Medium fällbar sind, von Eisen unter Bildung des obigen löslichen Komplexes abzutrennen. Die Abtrennung und quantitative Bestimmung gelingt bei Aluminium, Titan, Calcium und Magnesium.

Es war von vorneherein naheliegend, anzunehmen, daß sich auch zur Abtrennung des Eisens vom Nickel, Chrom und Zink eine Methode ausarbeiten lassen würde unter Heranziehung der Komplexsalzbildung des Eisens mit Thioglykolsäure. Die nach dieser Richtung hin unternommenen Versuche ergaben jedoch, daß die in Betracht kommenden Metalle wie Nickel und Chrom mit Thioglykolsäure, wenn auch in geringerem Maße, lösliche Komplexsalze bilden und daher für ihre quantitative Abtrennung nicht in Betracht kommen. Auch im Falle des Zinks versagt diese Methode, da Zink mit Thioglykolsäure einen löslichen Komplex bildet, auf dessen Entstehen schon in der Arbeit von C. Mayr[1]) hingewiesen worden ist.

Eine Trennung des Mangans vom Eisen kommt schon wegen der stark katalytischen Wirkung des Mangans in alkalischem Medium (Sauerstoffüberträger) nicht in Frage.

Die genauen Arbeitsvorschriften zur Trennung von Aluminium, Calcium, Magnesium und Titan von Eisen sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben.

Nach Abtrennung der oben angeführten Kationen galt es nun, den Eisen-Thioglykolsäurekomplex zu zerstören und auf möglichst einfachem und kurzem Wege den Eisenwert quantitativ zu ermitteln. Es ergab sich nun folgendes:

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der roten Eisenkomplexverbindung mit einigen Kubikzentimetern 30%igem Wasserstoffperoxyd (Perhydrol Merck), so tritt sofort eine Farbveränderung nach Orange ein und beim Erhitzen auf etwa 60 bis 70° fällt das Eisen als Oxydhydrat aus. Um die Fällung quantitativ zu gestalten, darf man die Lösung nicht zu sehr verdünnen: sie muß auch den richtigen Grad von Alkalität

[1]) Diese Ztschrft. **92**, 166 (1933).

besitzen, und der Niederschlag muß sofort nach dem Absitzen durch Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll) filtriert werden. Es sind also hier die analogen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, wie sie von der Fällung des Eisens mit Ammoniak her bekannt sind.

Es war nun die Frage zu beantworten, in welcher Form sich die Reaktion zwischen dem roten Eisen-Komplexsalz und dem Wasserstoffperoxyd abspielt, die zur schließlichen Abscheidung des EisenIII-oxydhydrates führt.

Man könnte den Reaktionsverlauf in der Weise deuten, daß die Thioglykolsäure, die den Kern des Komplexes bildet, eine Oxydation zu Dithioglykolsäure erleidet.

$$2\,CH_2(SH)COOH + H_2O_2 = (SCH_2COOH)_2 + 2\,H_2O.$$

Da die bei der Oxydation gebildete Dithioglykolsäure, wie experimentell nachgewiesen worden ist, nicht mehr die Fähigkeit aufweist, mit Eisen einen löslichen Komplex zu bilden, so erfolgt schon im Augenblick der Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure die Abscheidung von Eisenhydroxyd. Wie die im folgenden angeführten Titrationen zeigen, bleibt jedoch der Oxydationsvorgang bei der Bildung der Dithioglykolsäure nicht stehen, denn es wird bedeutend mehr Oxydationsmittel verbraucht, als der Formel entspricht. Zur Bildung von Dithioglykolsäure sollen für 10 *ccm* 0,1 n-Thioglykolsäure 10 *ccm* 0,1 n-Wasserstoffperoxyd-Lösung verbraucht werden. Tatsächlich aber wurden für die angeführte Menge Thioglykolsäure verbraucht:

14,00 *ccm*	0,1 n-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung		
14,02 „	„	„	
13,96 „	„	„	
13,91 „	„	„	

Demnach geht der Oxydationsvorgang weiter, und es konnten in dem Reaktionsprodukt außer Dithioglykolsäure auch Schwefelsäure sowie Sulfoessigsäure in folgender Art nachgewiesen werden: Ein Teil des Reaktionsproduktes, der nach Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumchlorid versetzt worden war, gab den typischen Niederschlag von Bariumsulfat, womit die Anwesenheit von Schwefelsäure nachgewiesen ist. Im Filtrat von Bariumsulfat konnte nach Alkalischmachen neuerdings eine Fällung konstatiert werden, die wie folgt als Bariumsalz der Sulfoessigsäure identifiziert wurde. Der abfiltrierte ausgewaschene Niederschlag wurde vorsichtig getrocknet und, mit Arsentrioxyd gemischt, in einem Glührohrchen erhitzt, wobei sich der typische Geruch von Kakodyloxyd erkennen ließ.

Während auch schon bei Abwesenheit von Eisen die Oxydation der Thioglykolsäure mit Wasserstoffperoxyd über Dithioglykolsäure hinausgeht und zur Bildung von Sulfoessigsäure und Schwefelsäure führt, so ist

wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß bei Gegenwart der löslichen Eisenkomplexverbindung $Fe(SCH_2COONH_4)_2$ die Oxydation infolge der sauerstoffübertragenden Wirkung des Eisens noch energischer erfolgt. Es war daher nicht überraschend, daß bei einem in diesem Sinne durchgeführten Versuch 19,35% des vorhandenen Schwefels in Form von Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten.

Da sich bei dem beschriebenen Vorgang der Umsetzung der Komplexverbindung mit Wasserstoffperoxyd gezeigt hatte, daß die oxydative Zersetzung leicht vonstatten geht, war die Vermutung naheliegend, daß auch das reine Produkt der Thioglykolsäure sowohl beim Aufbewahren in konzentriertem Zustand als auch besonders in verdünntem Zustand schon eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft erfährt. Zu diesem Zweck wurde nun die Thioglykolsäure der Titration sowohl auf jodometrischem als auch auf alkalimetrischem Wege unterworfen.

Zuerst wurde die jodometrische Titration nach P. Klason und T. Carlson[1]) ausgeführt, und zwar in folgender Weise: Es wurde eine etwa 0,1 n-Thioglykolsäurelösung hergestellt und mit dieser Lösung die Titration in folgender Art durchgeführt: 25 *ccm* einer Jodlösung von bekanntem Gehalt, entsprechend 25,04 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, wurden mit der Thioglykolsäure bis zur Entfärbung in gewohnter Weise titriert.

Der Reaktion, die sich dabei zwischen Jod und Thioglykolsäure abspielt, liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$2\,CH_2(SH)COOH + J_2 = (SCH_2COOH)_2 + 2\,HJ.$$

Angewendet 0,1 n-Jodlösung	Verbraucht Thioglykolsäure	Thioglykolsäure gefunden	Thioglykolsäure berechnet	Differenz
ccm	*ccm*	*g*	*g*	%
25,04	24,87	0,2292	0,2308	— 0,69
25,04	24,58	0,2256	0,2261	— 0,66
25,04	24,74	0,2280	0,2296	— 0,70
25,04	24,73	0,2279	0,2295	— 0,70

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, wurden bei der Oxydation mit Jod Unterwerte von etwa 0,70% beobachtet. Diese Unterwerte sind jedenfalls auf die Bildung von Oxydationsprodukten der Thioglykolsäure zurückzuführen.

Um die Oxydation bei der Durchführung der Analyse auszuschalten, wurde nun die in Glaskügelchen eingeschmolzene Thioglykolsäure in ausgekochtem, luftfreiem Wasser gelöst; dann wurde ein Überschuß an Jod-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 732, 740 (1906); vgl. diese Ztschrft. **50**, 582 (1911).

lösung von bekanntem Gehalt zugefügt und mit Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Bei dieser Art der Durchführung werden etwas bessere Resultate erzielt.

Einwage an Thioglykolsäure	0,1 n-Jodlösung entsprechend	Thioglykolsäure	Differenz gegenüber Einwage
g	*ccm*	*g*	%
0,0356	3,85	0,0354	− 0,5
0,0354	3,83	0,0352	− 0,5

Aus den erhaltenen Resultaten kann man demnach ersehen, daß auch frisch dargestellte Thioglykolsäure schon zum Teil (wenn auch nur wenig) oxydiert ist.

Sodann wurde die alkalimetrische Titration durchgeführt. Es stand zu erwarten, daß bei der alkalimetrischen Titration analoge Verhältnisse anzutreffen sind wie bei der jodometrischen, also daß hier die Titration in der verdünnten Lösung Überwerte ergeben muß, da ja infolge der Luftoxydation in dem oxydierten Anteil der Thioglykolsäure je ein zweites Wasserstoffatom ionisationsfähig wird. Tatsächlich konnte durch das Experiment erwiesen werden, daß die ohne Beobachtung irgendwelcher Kautelen in gewöhnlicher Weise aufgelöste Thioglykolsäure bei der Titration zu Überwerten führte.

Thioglykolsäure	0,1 n-Natronlauge	Thioglykolsäure		Differenz
		gefunden	berechnet	
ccm	*ccm*	*g*	*g*	%
25,07	25,50	0,2347	0,2327	+ 0,90
25,00	25,44	0,2340	0,2321	+ 0,85

Erst die Titration der Säure in analoger Weise wie bei der jodometrischen Titration (Lösen der Substanz in luftfreiem Wasser) führte zu besseren Resultaten.

Einwage an Thioglykolsäure	0,1 n-Natronlauge	Thioglykolsäure gefunden	Differenz
g	*ccm*	*g*	%
0,0612	6,59	0,0609	+ 0,5
0,0772	8,37	0,0770	− 0,3

Eisen-Aluminium-Trennung.

Nachdem nun der Reaktionsvorgang zwischen Eisen und Thioglykolsäure genügend geklärt war, wurden Versuche zur Trennung von Eisen und Aluminium vorgenommen. Für die Durchführung der Trennung erwies es sich als besonders zweckmäßig, die Lösung der Chloride zu verwenden. Nitrat-Ionen dürfen selbstredend wegen ihrer oxydativen Wirkung nicht zur Anwendung kommen, da ja der Trennungsmechanismus auf die Bildung eines Ferro-Eisen-Komplexes zurückzuführen ist.

Das Ferrichlorid muß zuerst zu Ferrochlorid reduziert werden, und zwar hat sich die Verwendung von schwefliger Säure als Reduktionsmittel am besten bewährt, sofern die Reaktion im schwach sauren Medium durchgeführt wird. Nach dem erforderlichen Zusatz von Thioglykolsäure versetzt man vorsichtig mit Ammoniak, wobei einerseits unter Rotfärbung die Komplexverbindung $Fe(SCH_2COONH_4)_2$ gebildet wird, andererseits das Aluminium als Oxydhydrat zur Fällung gelangt. Was die Fällung des Aluminiumoxydhydrates anlangt, so sind hier genau dieselben Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, wie man sie von der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak her kennt, das heißt, daß einerseits eine genügende Menge von Ammoniumsalz (in diesem Falle von Ammoniumchlorid) zuzusetzen ist, was, wie bekannt, die Überführung des Hydrosols ins Hydrogel begünstigt. Andererseits muß ein zu großer Überschuß von Ammoniak vermieden werden, da durch eine zu große Konzentration von Hydroxyl-Ionen der entgegengesetzte Vorgang, die Überführung des Hydrogels ins Hydrosol erfolgt. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag von Aluminiumoxydhydrat am geeignetsten auf ein Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll) abfiltriert und zuerst bis zum Verschwinden der roten Färbung mit einer Waschflüssigkeit gewaschen, die man in der Weise bereitet, daß man 100 *ccm* einer 1%igen Lösung von Ammoniumchlorid mit 10 Tropfen Thioglykolsäure versetzt und nach Zufügen von Methylrot mit Ammoniak bis zum Farbumschlag in Gelb versetzt. Nachdem der Niederschlag durch geschicktes Aufwirbeln mit der erwähnten Waschflüssigkeit eisenfrei gewaschen ist, entfernt man nun das Chlor-Ion durch genügendes Waschen mit einer 1%igen Lösung von Ammoniumnitrat. Der feuchte Niederschlag wird dann in gewohnter Weise im Platintiegel verascht und vor dem Gebläse zur Gewichtskonstanz geglüht.

Um aus dem Filtrat das Eisen zur Fällung zu bringen, versetzt man die rote Lösung mit einer genügenden Menge Perhydrol, erwärmt vorsichtig, wobei nach Zerstörung der Komplexverbindung das Eisen als Oxydhydrat zur Fällung kommt.

Wie aus der Tabelle I (S. 202) ersichtlich ist, wurden wechselnde Mengen von Eisen und Aluminium zur Trennung verwendet. Bei Gewichtsverhältnissen von Eisen zu Aluminium wie drei zu eins liefert die ein-

malige Trennung noch ausgezeichnete Werte; erst bei höheren Eisenwerten ergibt sich die Notwendigkeit, die Aluminiumfällung zu wiederholen.

Durchführung der Trennung.

Die Lösung, die Aluminium- und Eisenchlorid enthält und deren Volumen nicht mehr als 100 *ccm* betragen soll, wird in ganz schwach salzsaurer Lösung mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten, wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt und zum Sieden erhitzt, wobei das dreiwertige Eisen in die Ferroform übergeht, was sich an der Entfärbung der Flüssigkeit erkennen läßt. Man verkocht nun den Überschuß an Schwefeldioxyd, setzt je nach der Eisenmenge 0,2 bis 2,0 *ccm* Thioglykolsäure zu und macht gegen Methylrot ammoniakalisch. Bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak wurde ganz deutlich der Farbumschlag von Rot nach Gelb beobachtet, was dem Farbumschlag des Indikators entspricht; ein weiterer Tropfen Ammoniak verursacht bereits die von der Komplexverbindung herrührende Rotfärbung, wobei auch schon Aluminium als Oxydhydrat auszufallen beginnt.

Nach kurzem Absitzen wird der Aluminiumniederschlag abfiltriert und gewaschen. Als Waschflüssigkeit verwendet man die oben angeführte Ammoniumthioglykolat enthaltende Chlorammonium-Lösung. Mit ihr wäscht man so lange, bis die Waschflüssigkeit wasserhell abfließt (Entfernung der letzten Reste der Komplexverbindung). Um keine Verluste durch Absublimieren von Aluminiumchlorid befürchten zu müssen, wäscht man hierauf mit Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser chlorfrei. Der getrocknete Niederschlag wird wie gewöhnlich im Platintiegel vor dem Gebläse zur Gewichtskonstanz geglüht.

Das rotgefärbte Filtrat, das die gesamte Eisenmenge als Komplexverbindung der Thioglykolsäure enthält, wird zum Zwecke der Zersetzung des Komplexes mit 3 bis 5 *ccm* Perhydrol versetzt, wobei sich die Lösung orangegelb färbt und beim Erhitzen bis auf 60 bis 70° das Eisen quantitativ als Oxydhydrat ausfällt. Der Niederschlag wird, wie erwähnt, auf ein Schwarzbandfilter abfiltriert, mit Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser gewaschen, bis er chlorfrei ist, und zu Fe_2O_3 verglüht.

Eisen-Calcium-Trennung.

Bei Verwendung der Thioglykolsäure zur Trennung des Calciums von Eisen, wobei Calcium als Oxalat gefällt wird, hat man zweierlei zu berücksichtigen.

Verwendet man zur Reduktion des Ferrisalzes die vorhin erwähnte schweflige Säure, so wird durch die dabei gebildete Schwefelsäure etwas Calciumsulfat gefällt, das beim Verglühen des Oxalatniederschlages zu Calciumoxyd unverändert bleibt und daher einen Mehrbetrag an Calcium

Tabelle I.
Eisen-Aluminium-Trennung.

Nr.	Einwage *g*	Gewicht des Niederschlages *g*	Gefunden *g*
1	Fe = 0,0084 Al = 0,0605	Fe_2O_3 = 0,0112 Al_2O_3 = 0,1135	Fe = 0,0079 Al = 0,0602
2	Fe = 0,0126 Al = 0,0605	Fe_2O_3 = 0,0175 Al_2O_3 = 0,1131	Fe = 0,0122 Al = 0,0600
3	Fe = 0,0211 Al = 0,0605	Fe_2O_3 = 0,0294 Al_2O_3 = 0,1146	Fe = 0,0206 Al = 0,0608
4	Fe = 0,0420 Al = 0,0605	Fe_2O_3 = 0,0595 Al_2O_3 = 0,1146	Fe = 0,0416 Al = 0,0608
5	Fe = 0,0571 Al = 0,0605	Fe_2O_3 = 0,0810 Al_2O_3 = 0,1144	Fe = 0,0567 Al = 0,0607
6	Fe = 0,0211 Al = 0,0096	Fe_2O_3 = 0,0305 Al_2O_3 = 0,0168	Fe = 0,0213 Al = 0,0089
7	Fe = 0,0211 Al = 0,0072	Fe_2O_3 = 0,0307 Al_2O_3 = 0,0131	Fe = 0,0215 Al = 0,0069
8[1])	Fe = 0,0254 Al = 0,0024	Fe_2O_3 = 0,0363 Al_2O_3 = 0,0039	Fe = 0,0253 Al = 0,0021

[1]) Doppelte Fällung.

vortäuscht; um diesen Fehler zu vermeiden, muß der als Oxalat gefällte, Calciumsulfat enthaltende Niederschlag nach dem Glühen im Platintiegel durch Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure in Calciumsulfat übergeführt werden und als solches zur Wägung kommen. Es ist aber auch die Tatsache zu berücksichtigen, daß Ferrosalze mit Oxalat-Ionen als Ferrooxalat fällbar sind, das aber in einem beträchtlichen Überschuß von Ammoniumoxalat in Lösung geht; derselbe Vorgang spielt sich auch in Thioglykolsäure enthaltenden ammoniakalischen Ferrosalzlösungen ab, weshalb es notwendig ist, einen größeren Überschuß an Ammoniumoxalat zur Fällung des Calciums zu verwenden.

Durchführung der Trennung.

Die Lösung der Chloride, die kein größeres Volumen als 30 *ccm* einnehmen soll, wird mit 0,5 *g* Chlorammonium versetzt und zwecks Reduktion des dreiwertigen Eisens mit 5 bis 10 *ccm* einer gesättigten Lösung von

schwefliger Säure gekocht; nach dem Verkochen des Überschusses an Schwefeldioxyd verdünnt man auf 80 *ccm*, setzt je nach der Eisenmenge 0,2 bis 2,0 *ccm* Thioglykolsäure zu, neutralisiert gegen Methylrot als Indikator und setzt dann einen geringen Überschuß an Ammoniak zu, um die charakteristische Rotfärbung des Eisenkomplexes hervorzurufen. Hierauf wird die siedend heiße Lösung mit einem großen Überschuß heißer 1%iger Ammoniumoxalat-Lösung gefällt. Der Niederschlag von Calciumoxalat setzt sich nach kurzer Zeit tadellos ab und wird nun auf ein Weißbandfilter abfiltriert. Man wäscht ihn gründlich mit ammoniakalischer, Thioglykolsäure enthaltender 2%iger Ammoniumoxalat-Lösung, bis er rein weiß erscheint. Der Niederschlag wird nun im Platintiegel verascht; der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen; hierauf wird auf dem Wasserbad eingedampft; nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure wird er schwach geglüht und als Calciumsulfat gewogen.

Die Ermittelung des Eisenwertes im Filtrat erfolgt auf dieselbe Art, wie dies bei der Eisen-Aluminium-Trennung angegeben worden ist. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Eisen-Calcium-Trennungen.

Nr.	Einwage *g*	Gewicht des Niederschlages *g*	Gefunden *g*
1	Fe = 0,0102 Ca = 0,0508	Fe_2O_3 = 0,0137 $CaSO_4$ = 0,1715	Fe = 0,0096 Ca = 0,0505
2	Fe = 0,0102 Ca = 0,0508	Fe_2O_3 = 0,0143 $CaSO_4$ = 0,1722	Fe = 0,0100 Ca = 0,0507
3	Fe = 0,0102 Ca = 0,0508	Fe_2O_3 = 0,0138 $CaSO_4$ = 0,1732	Fe = 0,0097 Ca = 0,0510
4	Fe = 0,0102 Ca = 0,0508	Fe_2O_3 = 0,0140 $CaSO_4$ = 0,1735	Fe = 0,0098 Ca = 0,0510
5	Fe = 0,0067 Ca = 0,0825	Fe_2O_3 = 0,0088 $CaSO_4$ = 0,2826	Fe = 0,0062 Ca = 0,0832
6	Fe = 0,0093 Ca = 0,2068	Fe_2O_3 = 0,0129 $CaSO_4$ = 0,7041	Fe = 0,0090 Ca = 0,2073
7	Fe = 0,0103 Ca = 0,4136	Fe_2O_3 = 0,0140 $CaSO_4$ = 1,4036	Fe = 0,0098 Ca = 0,4131

In der Praxis ergibt sich eine Verwendungsmöglichkeit für diese Trennung zur Bestimmung von Eisen in Calciten, die in der keramischen Industrie Verwendung finden; denn in der Porzellanerzeugung ist für die Verwendung der einzelnen mineralischen Produkte gerade der geringe Gehalt an Eisen ausschlaggebend und wertbestimmend. Durch die Verwendung obiger Methode hat man die Möglichkeit, die Abtrennung des Eisens von Calcium, Magnesium und Aluminium in einer einzigen Operation durchzuführen. Außerdem gibt die Erfassung des Eisens als Eisenoxyd sicherlich eine bessere Gewähr für die Richtigkeit des Resultates als eine auf einen ganz allgemeinen Oxydationsvorgang zurückzuführende titrimetrische Methode.

Es wurde nun ein Calcit von Hirschwang (Semmering), der in Porzellan- und Steingutfabriken vielfach Anwendung findet, einerseits einer Gesamtanalyse unterworfen, andererseits die Eisenbestimmung nach der Thioglykolsäuremethode durchgeführt.

Resultate:

Gangart	0,14%	0,17%
Fe_2O_3	0,22%	0,19%
CaO	55,86%	56,03%
MgO	0,24%	0,28%.

Durch Abscheidung des Eisens nach der Thioglykolsäuremethode wurde ein Eisenoxydwert von 0,15% bzw. 0,19% gefunden.

Eisen-Magnesium-Trennung.

Die Trennung von Eisen und Magnesium beruht darauf, daß Eisen in alkalischem Medium mit Thioglykolsäure die bereits erwähnte, leicht lösliche Komplexverbindung liefert, während Magnesium entweder nach F. G. Schaffgotsch[1]) als $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4\,H_2O$ zur Fällung gelangt, oder mittels Ammoniumphosphats als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen wird.

Jedenfalls ist der Methode Schaffgotsch der Vorzug zu geben, denn die Abscheidung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4 . 6\,H_2O$ ist an ganz bestimmte, sorgfältigst einzuhaltende Versuchsbedingungen geknüpft. Außerdem ist die nachfolgende Eisenbestimmung wegen der vorhandenen Phosphorsäure nicht in wünschenswerter Einfachheit durchführbar.

I. Fällung des Magnesiums nach Schaffgotsch.

Die Lösung, die beide Metalle als Chloride bei Abwesenheit von Ammoniumchlorid enthält, wird in möglichst kleinem Volumen mit

[1]) Poggendorffs Ann. **104**, 482 (1858); vgl. auch R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I, 551 (1875).

5 *ccm* der bereits erwähnten schwefligen Säure in der Hitze reduziert; dann fügt man Thioglykolsäure zu, macht gegen Methylrot ammoniakalisch, fügt noch einen Tropfen Ammoniak zu, um eben schwache Rotfärbung hervorzurufen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und fällt mit ammoniakalischer, alkoholischer Ammoniumcarbonat-Lösung nach Schaffgotsch. Bei energischem, einige Minuten andauerndem Rühren fällt das gesamte Magnesium als grobkörniges Doppelsalz $Mg_2CO_3 . (NH_4)_2CO_3 . 4\,H_2O$ aus; meist ist nach 1 bis $1^1{}_2$stündigem Stehen die Klärung der Lösung vollzogen. Man filtriert durch ein Weißbandfilter (Schleicher & Schüll), wäscht mit der Lösung nach Schaffgotsch, der man Ammoniumthioglykolat zugesetzt hat, gründlich aus und verglüht im Platintiegel zu Magnesiumoxyd.

Das Eisen erhält man durch Oxydation des ammoniakalischen Filtrates mit Perhydrol als Oxydhydrat in gewohnter Weise.

II. Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat.

Die Chloride werden in schwach salzsaurer Lösung mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure reduziert, dann fügt man Chlorammonium und Thioglykolsäure zu und versetzt mit reichlichem Überschuß an $1^0{}_0$iger Ammoniumphosphatlösung. Die nun noch sauer reagierende Lösung wird zum Sieden erhitzt und vorsichtig unter Umrühren mit $2^1{}_2{}^0{}_0$igem Ammoniak tropfenweise versetzt, bis zur Bildung eines grobkrystallinen Niederschlages. Nach vollständiger Fällung und Eintreten der alkalischen Reaktion wird nach einigem Erkalten ein Fünftel des Volumens an konz. Ammoniak zugesetzt. Der auf ein Weißbandfilter abfiltrierte Niederschlag wird mit $2^1{}_2{}^0{}_0$igem Ammoniak gewaschen und in gewohnter Weise verglüht. Die Ergebnisse der nach den beiden Verfahren erhaltenen Werte finden sich in Tabelle III (S. 206).

Auch in Magnesiten läßt sich die Eisenbestimmung, wie früher für Calcit erwähnt, in einer einzigen Operation durchführen. Als Beispiel sei die Gesamtanalyse eines Veitscher Magnesits angeführt, und zwar einerseits mit den Eisenoxydwerten, die sich im Gang der Analyse ergeben, andererseits mit den nach der Thioglykolsäuremethode erhaltenen Eisenwerten.

Resultate:

Gangart	3,61%	3,77%
Al_2O_3	$2{,}68^0{}_0$	$2{,}34^0{}_0$
Fe_2O_3	$1{,}82^0{}_0$	$1{,}89^0{}_0$
CaO	$11{,}17^0{}_0$	$11{,}68^0{}_0$
MgO	54,73%	54,91%

Nach der Thioglykolsäuremethode ergaben sich Eisenoxydwerte von 2,05% bzw. 1,71%.

Tabelle III.

Eisen-Magnesium-Trennung.

Nr.	Einwage *g*	Gewicht des Niederschlages *g*	Gefunden *g*
1	Fe = 0,0102 Mg = 0,0501	Fe_2O_3 = 0,0145 MgO = 0,0828	Fe = 0,0101 Mg = 0,0499
2	Fe = 0,0102 Mg = 0,0501	Fe_2O_3 = 0,0141 MgO = 0,0833	Fe = 0,0099 Mg = 0,0502
3	Fe = 0,0102 Mg = 0,0501	Fe_2O_3 = 0,0147 MgO = 0,0832	Fe = 0,0103 Mg = 0,0502
4	Fe = 0,0030 Mg = 0,0922	Fe_2O_3 = 0,0044 MgO = 0,1530	Fe = 0,0031 Mg = 0,0922
5	Mg = 0,0501	$Mg_2P_2O_7$ = 0,2307	Mg = 0,0504
6	Mg = 0,0501	$Mg_2P_2O_7$ = 0,2323	Mg = 0,0507
7	Mg = 0,0501	$Mg_2P_2O_7$ = 0,2310	Mg = 0,0504

Eisen-Titan-Trennung.

Entsprechend der Trennung von Eisen und Aluminium kann schließlich auch in analoger Form die Trennung Eisen-Titan unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden.

Zum Studium der Eisen-Titan-Trennung wurde eine Titanylsulfatlösung verwendet, die in folgender Weise nach A. Weller[1]) dargestellt wurde. Reinstes Kalium-Titanylfluorid wurde mit konz. Schwefelsäure in einer Platinschale bis zur erfolgten Lösung abgeraucht; nach dem Erkalten wurde mit kalter 4%iger Schwefelsäure auf ein geeignetes Volumen verdünnt. Zur Titanwertbestimmung der so erhaltenen Lösung wurde nach W. M. Thornton jr.[2]) das Titan mit einer 6%igen wäßrigen Lösung von Kupferron (Nitroso-phenylhydroxylamin-ammonium) gefällt und der erhaltene Niederschlag im Platintiegel vorsichtig zu TiO_2 verglüht.

Für 10 *ccm* Titansalzlösung ergab sich im Mittel von fünf Bestimmungen mit einer größten Differenz von $\pm$ 0,2 *mg* ein Gehalt von 0,0204 *g* TiO_2.

Die Trennung Eisen-Titan wurde nun in verschiedenen Mengenverhältnissen von Fe:Ti wie 1:1 bis 1:10 durchgeführt. Wie die in der

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 25 (1882); vgl. diese Ztschrft. **23**, 410 (1884). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 614 (1915).

Tabelle IV (S. 209) angeführten Werte zeigen, lassen sich gute Resultate erzielen, doch ist es bei allen Gewichtsverhältnissen von Eisen zu Titan vorteilhaft, die Trennung in doppelter Form durchzuführen. Wegen der äußerst voluminösen und schleimigen Form des Titandioxydhydrat-Niederschlages ist es nicht ratsam, TiO_2-Mengen von 60 *mg* zu überschreiten. Was schließlich die Filtrierbarkeit des erwähnten Niederschlages anlangt, so wird diese wesentlich beschleunigt, wenn man vor dem Fällen die Lösung mit ein wenig Filterschleim versetzt, den man sich am besten in folgender Weise bereitet: vier quantitative Filter (⌀ 9 *cm*) werden mit konz. Salzsäure in einer Glasstopfenflasche fest durchgeschüttelt, bis sie ganz aufgeweicht und fein zerteilt sind, dann wird die Flüssigkeit abfiltriert; der Filterbrei wird hierauf auf der Nutsche chlorfrei gewaschen und dann in etwa 150 *ccm* destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Von diesem Filterschleim verwendeten wir nach dem Schütteln jedesmal 1 bis 2 *ccm* zur Filtration.

Durchführung der Trennung.

Die Lösung der beiden Salze wird mit einer genügenden Menge schwefliger Säure reduziert und der Überschuß an Schwefeldioxyd verkocht; nach Zusatz von 1 *ccm* Filterschleim und einer entsprechenden Thioglykolsäure-Menge wird die Abtrennung des Titans in gewohnter Weise mit Ammoniak durchgeführt. Nach kurzem Absitzen des Titandioxyd-Niederschlages wird durch ein Schwarzbandfilter filtriert und, um verläßliche Eisenwerte zu erhalten, der zuerst erhaltene Niederschlag in heißer Salzsäure (1:10) gelöst, hierauf die Fällung nach Zusatz von etwas Thioglykolsäure in gleicher Weise wiederholt. Sollte der nun erhaltene Niederschlag ($TiO_2 \cdot x\,H_2O$) noch nicht die gewünschte rein weiße Farbe aufweisen, so ist es vorteilhaft, die Fällung nach neuerlichem Lösen mit Salzsäure ein drittes Mal zu wiederholen. Der nun sicherlich eisenfrei erhaltene Niederschlag wird nach dem Waschen mit Ammoniumthioglykolat enthaltendem Wasser im Platintiegel feucht verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Aus dem Filtrat ergibt sich der Eisenwert durch Zersetzen der Komplexverbindung mit Perhydrol und nachheriges Verglühen des entstandenen Eisenoxydhydrat-Niederschlages zu Fe_2O_3.

Praktische Anwendung der Eisen-Titan-Trennung.

Von den für die Analyse Titan, Eisen und Aluminium enthaltender Mineralien (wie Rutil, Ilmenit, Sphen, Anatas usw.) in Betracht kommenden Methoden gilt wohl die von E. Schwarz v. Bergkampf[1]) in letzterer Zeit ausgearbeitete als die beste; diese wird in großen Zügen ungefähr wie folgt durchgeführt: der mit reinem Kaliumpyrosulfat

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 345 (1931).

erhaltene Aufschluß wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierauf mit Weinsäure versetzt und schwach erwärmt: nach dem Hinzufügen von 1 bis 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1), was den Zweck hat, Titan quantitativ in Lösung zu halten, wird das Eisen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reduziert. Nun macht man ammoniakalisch [wozu etwa 30 *ccm* Ammoniak (D 0.91) erforderlich sind] und vollendet die Fällung des Eisens durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nach kurzem Stehen setzt sich das Schwefeleisen gut ab: man filtriert durch ein Weißbandfilter, wäscht mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt neuerdings mit Ammoniak nach vorheriger Oxydation mit Brom und verglüht schließlich zu Fe_2O_3.

Die filtrierte Lösung wird unter Kühlung mit Schwefelsäure stark angesäuert, wozu man 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1) verwendet, um den zur Fällung von Titan erforderlichen Säuregrad zu erreichen. Die Lösung, die ein Volumen von etwa 400 *ccm* ausmachen soll, wird nun in der Kälte durch Zusatz einer 6%igen wäßrigen Lösung von Kupferron gefällt. Nach kräftigem Umrühren filtriert man den Niederschlag auf ein Weißbandfilter ab, wäscht ihn mit salzsäurehaltigem Wasser (1:10) und verglüht ihn zu TiO_2. Das Filtrat wird sofort mit einem Überschuß an Ammoniak (etwa 100 *ccm*) versetzt und erhitzt, wobei die Lösung vollständig klar werden muß. Bei etwa 70° wird das Aluminium mit 6%iger Oxinacetatlösung gefällt. Unter kräftigem Rühren wird etwa 5 Min. lang schwach erhitzt, wodurch der Niederschlag in gut filtrierbarer Form erhalten wird. Die Farbe des Niederschlags muß hell grünlich gelb sein.

In den hier durchgeführten zwei Beispielen der Analyse eines Rutils und eines Ilmenits wurde die oben angeführte Methode von Schwarz v. Bergkampf angewendet. Diese führt im wesentlichen zu guten Eisen- und Titanwerten, hat aber einen gewissen Nachteil darin, daß man bei Anwendung von zuviel Fällungsmittel (Kupferron) für das Titan bei der Bestimmung des Aluminiums mit Oxin unrichtige Werte erhält. Günstig für die Methode ist aber, daß man an der Mißfärbung des Aluminium-Niederschlages sofort erkennt, daß die zu erwartenden Werte unrichtig sind. Es ergibt sich demnach, daß bei Anwendung der Methode von Schwarz v. Bergkampf die große Schwierigkeit darin besteht, die richtige und gerade nötige Menge von Kupferron zur Fällung zu verwenden. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde nachfolgendes Verfahren ausgearbeitet, das zu tadellosen Werten führt. Das Mineral wird in gewohnter Weise mit Kaliumbisulfat bzw. Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und mit kalter 4%iger Schwefelsäure in Lösung gebracht. Hierauf wird das Eisen durch Zusatz von Thioglykolsäure in ammoniakalischer Lösung komplex gebunden, während das Titan als Titandioxydhydrat gemeinsam mit Aluminiumoxydhydrat zur Aus-

fällung gelangt. Der Niederschlag wird auf ein Schwarzbandfilter abfiltriert, in Salzsäure (1:10) gelöst, neuerdings gefällt und abfiltriert. Das Fällen und Auflösen wird so lange fortgesetzt, bis ein rein weißer, eisenfreier Niederschlag erzielt wird. Dieser wird mit Ammoniumthioglykolat-Lösung gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz geglüht ($TiO_2 - Al_2O_3$).

Die Oxyde schließt man hierauf mit Kaliumpyrosulfat auf, bringt die Schmelze mit 4%iger Schwefelsäure in Lösung und führt die Abtrennung des Titans von Aluminium mit Kupferron in stark schwefelsaurer Lösung durch. Der gelb gefärbte Titan-Niederschlag wird auf ein Weißbandfilter abfiltriert, mit Salzsäure (1:10) gewaschen, noch feucht verascht, geglüht und als TiO_2 gewogen. Der Wert für Aluminium ergibt sich aus der Differenz der Oxyde und braucht hier nicht direkt bestimmt zu werden, was gegenüber der Methode Schwarz v. Bergkampf ein Vorteil ist. Enthält das Mineral Phosphorsäure, so wird diese in einer gesonderten Einwage bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Eisen-Titan-Trennung.

Nr.	Einwage g	Gewicht des Niederschlages g	Gefunden g
1	Fe = 0,0086 Ti = 0,0115	Fe_2O_3 = 0,0121 TiO_2 = 0,0195	Fe = 0,0085 Ti = 0,0117
2	Fe = 0,0086 Ti = 0,0288	Fe_2O_3 = 0,0118 TiO_2 = 0,0480	Fe = 0,0083 Ti = 0,0288
3	Fe = 0,0086 Ti = 0,0288	Fe_2O_3 = 0,0120 TiO_2 = 0,0482	Fe = 0,0084 Ti = 0,0289
4	Fe = 0,0086 Ti = 0,0576	Fe_2O_3 = 0,0114 TiO_2 = 0,0962	Fe = 0,0080 Ti = 0,0578
5	Fe = 0,0430 Ti = 0,0115	Fe_2O_3 = 0,0608 TiO_2 = 0,0196	Fe = 0,0425 Ti = 0,0118
6	Fe = 0,0215 Ti = 0,0029	Fe_2O_3 = 0,0305 TiO_2 = 0,0049	Fe = 0,0212 Ti = 0,0029
7[1])	Fe = 0,0064 Ti = 0,0576	Fe_2O_3 = 0,0087 TiO_2 = 0,0964	Fe = 0,0061 Ti = 0,0579

[1]) Bei diesem Gewichtsverhältnis von Eisen zu Titan wurde die Fällung ein drittes Mal durchgeführt.

Ilmenit-Analyse.

Methode Schwarz v. Bergkampf	%	%	Thioglykolsäuremethode	%	%
SiO_2	0,10	0,15		0,12	0,10
Fe_2O_3	52,94	53,38		52,60	53,05
TiO_2	44,09	43,95		44,29	44,19
Al_2O_3	2,40	2,51		2,12	2,01
			$Al_2O_3 + TiO_2$	46,41	46,20
CaO	0,20	0,24		0,21	0,20
	99,73	100,23		99,34	99,55

Rutil-Analyse.

Methode Schwarz v. Bergkampf	%	%	Thioglykolsäuremethode	%	%
SiO_2	2,06	1,70		1,88	1,98
$Fe_2O_3 + P_2O_5$	16,25	15,98			
TiO_2	81,61	82,18		82,32	81,83
$R_2O_3 - TiO_2 - P_2O_5$	98,23	98,56	$Al_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$	83,14	82,86
Al_2O_3	0,37	0,40		0,32	0,47
P_2O_5	0,50	0,56		0,50	0,56
Fe_2O_3	15,75	15,42		15,89	15,84
	100,29	100,26		100,91	100,68

Versuche einer colorimetrischen Eisenbestimmung.

E. Lyons[1]) verwendet die Eigenschaft der intensiv roten Farbe der löslichen Ferrokomplexverbindung zur colorimetrischen Bestimmung des Eisenwertes einer Lösung, indem er die Farbintensität vergleicht mit der von Lösungen mit bekanntem Eisengehalt.

Diese Art von colorimetrischer Bestimmung kann wohl nur für Zwecke verwendet werden, bei denen man auf größere Genauigkeit keinen Wert legt. Es wurde nun im folgenden versucht, die colorimetrische Eisenbestimmung mit Hilfe des Stufenphotometers durchzuführen. Schon bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen (als solche seien zu nennen: Gleiche Konzentration an Thioglykolsäure und Ammoniak) wurden selbst bei Anwendung auch gleicher Eisenmengen keine übereinstimmenden Werte erzielt. Es erklären sich diese Unstimmigkeiten ganz zwanglos aus der leichten Zersetzlichkeit der Eisenkomplexverbindung an der Phasengrenzfläche. Die Einhaltung eines ganz

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **49**, 1916 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 362 (1928).

bestimmten Gleichgewichtszustandes in dieser Beziehung würde das ganze colorimetrische Verfahren in seiner Durchführung experimentell so erschweren, daß wohl von einer praktischen colorimetrischen Methode nicht mehr zu reden wäre; daß unter diesen Umständen selbstredend auch die Konstruktion einer Extinktionskurve unmöglich war, ist selbstverständlich. Daß sich eine Extinktionskurve nicht konstruieren läßt, ist aber auch wieder ein Beweis dafür, daß eine colorimetrische Bestimmung auf dieser Grundlage, sofern nur einige Ansprüche an Genauigkeit gestellt werden, nicht zu den erwünschten Ergebnissen führt. Übrigens sind Untersuchungen, die die Unstimmigkeiten hier aufklären sollen, im Gang.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, daß Eisen in der Ferroform mit Thioglykolsäure im alkalischen Medium eine intensiv rot gefärbte, in Wasser leicht lösliche Komplexverbindung von Ferroammonium-thioglykolat [$Fe(SCH_2COONH_4)_2$] bildet, deren Beständigkeit genügend groß ist, um darauf quantitative Trennungen von anderen Metallen gründen zu können.

2. Im Laufe dieser Untersuchungen ergab sich, daß nicht nur das Eisen (dieses allerdings in besonderem Maße) die Eigenschaft besitzt, die bereits erwähnte Komplexverbindung zu bilden, sondern daß auch andere Metalle, wie insbesondere Nickel, Chrom und Zink, wenn auch in weit untergeordneterem Maße, befähigt sind, analoge Komplexverbindungen zu bilden. Immerhin ist unter den in Betracht kommenden Verhältnissen die Möglichkeit zur Bildung obengenannter Komplexverbindungen so groß, daß es unmöglich ist, darauf eine Abtrennung des Eisens von Nickel, Chrom und Zink zu gründen.

3. Es wurde die Bildung des Komplexes Ferroammonium-thioglykolat der Formel $Fe(SCH_2COONH_4)_2$ dazu verwendet, Trennungsmethoden von Eisen-Aluminium, Eisen-Calcium, Eisen-Magnesium und Eisen-Titan auszuarbeiten.

4. Als praktische Anwendung dieser Trennungsmethoden wird ein neuer Analysengang für die Untersuchung titanhaltiger Mineralien wie Rutil, Ilmenit usw. ausgearbeitet.

5. Die jodometrische und die acidimetrische Methode zur Titration von Thioglykolsäure werden einer kritischen Prüfung unterzogen; es wird nachgewiesen, daß zur Erzielung genauerer Resultate die unbedingte Ausschaltung des Sauerstoffs der Luft dringend erforderlich ist.

6. Die Zersetzlichkeit der Eisenkomplexverbindung $Fe(SCH_2COONH_4)_2$ durch Gleichgewichtsstörung an der Phasengrenzfläche ist immerhin so groß, daß die intensive Färbung des Komplexes nicht zu einer experimentell einfach durchzuführenden, genauen colorimetrischen Bestimmungsmethode herangezogen werden kann.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Schmelzpunktsbestimmung. Ein elektrisch geheizter Schmelzpunktapparat für Schnellbestimmungen von E. Dowzard und M. J. Russo[1]) besteht aus einem runden Batterieglas (150 × 230 *mm*), das mit einem Deckel aus vier mit Wasserglas zusammengeklebten Asbestpappescheiben von 5 *mm* Stärke bedeckt ist; die vierte Scheibe paßt genau in das Batterieglas hinein. Der Deckel enthält zwei Bohrungen für die Stromzuführungen und eine mittlere, konische Bohrung zur Aufnahme eines Geräteglasbechers (80 × 180 *mm*), der mit fünf gleichen Windungen aus Chromnickelband (1,5 × 0,125 *mm*) versehen ist, welche durch eine Paste aus kurzfaserigem Asbest und Wasserglas punktweise an seiner Außenseite befestigt sind. Eine fünfte Asbestscheibe weist eine mittlere Bohrung für den eigentlichen Schmelzpunktskolben (18 × 150 *mm*) auf, eine weitere für ein Thermometer und zwei für die Stromzuführungen. In dem Kolben wird das Schmelzpunktsthermometer, an dem die Capillare mit der Substanzprobe angebunden wird, durch einen Korkstopfen gehalten, der eine kleine Bohrung zum Entweichen der bei steigender Temperatur sich ausdehnenden Luft enthält. Die der Heizwicklung zugeführte Leistung wird durch Widerstände geregelt und durch Stromstärkemessung kontrolliert. Der Strom wird bis zur Erreichung einer Temperatur von 25° unter dem erwarteten Schmelzpunkt rasch gesteigert, dann bis auf 3° unter dem Schmelzpunkt so geregelt, daß ein Temperaturanstieg von etwa 3°/Min. eintritt, schließlich so, daß die Temperatursteigerung je Minute 0,75° beträgt. Das Gerät ist bis 310° verwendbar.

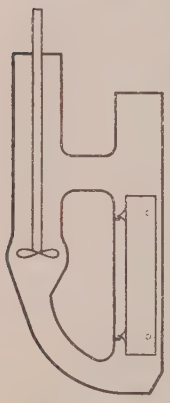


Abb. 23.

Über einen Präzisions-Schmelzpunktsbestimmungs-Apparat der oben abgebildeten Form hat E. B. Hershberg[2]) kürzlich berichtet. Seine äußere Form (vgl. Abb. 23) ähnelt dem Thieleschen Gerät[3]); die Neukonstruktion enthält jedoch einen Rührer zwecks Verbesserung des Temperaturausgleichs und im abfallenden Teil des umlaufenden Flüssigkeitsstromes einen Einsatz aus Platindrahtnetz. Innerhalb desselben beträgt der Temperaturunterschied weniger als ±0,025° C. Die Schmelzpunktsröhrchen werden an das Drahtgewebe angehängt, die Temperaturmessung wird in der Mitte des Gewebeeinsatzes vorgenommen. Die Heizung des Gerätes erfolgt im aufsteigenden Schenkel des Gerätes von außen mittels einer Heizwicklung.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 74 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 312 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 47, 310 (1908).

Den Thieleschen Schmelzpunktapparat hat H. T. Dolin[1]) dergestalt abgeändert, daß die Dämpfe der als Füllflüssigkeit verwendeten Schwefelsäure keine Einwirkung mehr auf den das Thermometer tragenden Korkstopfen haben können.

Unterlagen für die Aufstellung von Nomogrammen zur Bestimmung von Molekulargewichten durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung hat W. S. Gilfoil[2]) gegeben. Als grundlegende Gleichungen sind hierfür folgende anzuwenden: $K_f = T_o^2/503 \cdot l_f$ und

$$m = 1000\, K_f \cdot g/G \cdot \Delta T_f.$$

Darin bedeuten K_f die molare Gefrierpunktserniedrigung, T_o die absolute Gefrierpunktstemperatur des Lösungsmittels, l_f deren latente Schmelzwärme in cal g, G das Lösungsmittelgewicht, g das Gewicht des gelösten Stoffes, m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und ΔT_f die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung.

Die Anwendung eines graduierten, einseitig erhitzten Stabes bei Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt R. Dolique[3]), indem er die Vorteile hervorhebt. Nach dieser Methode gelingt es vor allem, durch Beobachtung einer Schmelzzone und Vergleich mit einer Standardsubstanz Verunreinigungen zu erkennen.

Eine Mikroschnellmethode zur Bestimmung von Schmelzpunkten haben R. C. Ray und V. Dayal[4]) ausgearbeitet. Die zu untersuchende Probe wird in möglichst dünner Schicht auf einem Glimmerplättchen ausgebreitet und mit der Spitze eines geknickten Platindrahtes berührt. Dieser wird elektrisch geheizt; mittels eines Fernrohres wird der Schmelzbeginn der anhaftenden Krystalle beobachtet. Die Schmelztemperatur wird aus der Strombelastung des Drahtes bei bekannter Eichung ermittelt, wobei die Drahttemperatur geradlinig mit der Strombelastung ansteigt. Die Eichung erfolgt mit Salzen von bekannter Schmelztemperatur. Die größten beobachteten Abweichungen betrugen 0,005 Amp., entsprechend einem Fehler von $\pm 4^0$ C. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke. E. Einecke und M. Körnlein.

Zirkonium, Hafnium, Thorium, Germanium. Unter den in der analytischen Chemie der seltenen Metalle zu einer größeren Bedeutung für quantitative Bestimmungen und Trennungen gelangten organischen Reagenzien beginnt neben dem Kupferron und dem o-Oxychinolin insbesondere die Phenylarsinsäure $H_5C_6OAs(OH)_2$ eine größere Rolle zu spielen,

[1]) Chemist-Analyst **24**, 14 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1055 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 228 (1936). — [3]) Journ. Pharmac. Chim. [8] **22**, 441 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1265 (1936). — [4]) Trans. Faraday Soc. **32**, 741 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1387 (1936).

die bekanntlich von A. C. Rice, H. C. Fogg und C. James[1]) erstmalig zur Fällung von Thorium und Zirkonium herangezogen worden ist.

Die Bestimmung des Zirkoniums mit Hilfe von Phenylarsinsäure in stark saurer Lösung wird im Gegensatz zu den bisher üblichen Fällungen mit Ammoniak, Phenylhydrazin, Kupferron, Ammoniumphosphat oder auch seleniger Säure, die sämtlich mehr oder weniger umständliche Trennungen von den häufigsten Begleitelementen Chrom, Titan, Vanadin, Eisen, Kobalt und Nickel erfordern, durch diese nicht gestört, so daß P. Klinger[2]) das neue Verfahren als vorzüglich geeignet für die Stahlanalyse fand. Die geringen, nach G. v. Hevesy und R. Hobbie[3]) dem Zirkonium im Durchschnitt mit 1 Atomprozent stets vergesellschafteten Mengen Hafnium fallen bei technischen Analysen nicht ins Gewicht. Eine zuverlässige, rasch durchführbare Trennung dieser chemisch einander so ähnlichen Elemente ist überdies noch nicht möglich.

Eine Nachprüfung der Zirkoniumbestimmung mit Phenylarsinsäure ergab, daß die Zusammensetzung des Niederschlags von den Fällungsbedingungen sehr abhängig ist. Die Formel $Zr(H_5C_6OAsO_2)_2$ wird nur annähernd erreicht, wenn das Verhältnis $Zr : H_5C_6OAs(OH)_2 = 1:2$ getroffen wird. Eine direkte Auswage des getrockneten Niederschlags ist daher unzulässig. Dieser muß vielmehr bei $\sim 1000^0$ C zu Zirkondioxyd verglüht werden. Geringe Arsenbeimengungen, die unvermeidlich sind, lassen sich statt durch Glühen im Wasserstoffstrom einfacher durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure entfernen. Die in Gegenwart von viel Eisen notwendige doppelte Fällung läßt sich umgehen, wenn das Eisen durch 1—2maliges Ausäthern der stark salzsauren Lösung zuvor weitgehend entfernt wird. Die Anwendbarkeit der Phenylarsinsäurefällung auf mehrfach legierte Stähle wurde an künstlichen Mischungen der häufigsten Komponentensysteme: Chrom-Vanadium-Nickel, Chrom-Vanadium-Molybdän-Wolfram, Aluminium-Titan-Chrom mit Zirkonium und Eisen erprobt. Wolfram muß als Wolframtrioxyd abgeschieden und dieses dann in wenig Ammoniak gelöst werden. Ein dabei etwa verbleibender Rückstand wird nach dem Lösen mit heißer Salzsäure zu dem Filtrat gegeben. In Anwesenheit von Titan ist vor der Fällung mit Phenylarsinsäure Wasserstoffsuperoxyd zuzugeben. Im allgemeinen wurden die Zirkoniumgehalte, die 0,5—1,0% betrugen, in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den gegebenen Werten ($\pm 0{,}01\%$) gefunden.

Diese Studien führten zu den folgenden Arbeitsvorschriften:

1. Zirkoniumbestimmung in Stählen: Es werden 5 *g* des zu untersuchenden Materials in 50—100 *ccm* halbkonzentrierter Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert. Aus der eingeengten klaren Lösung wird das Eisen mit Äther größtenteils extrahiert. Nach dem Verjagen des in Lösung gebliebenen Äthers wird mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm* verdünnt. Die Fällung des Zirkoniums erfolgt nach Zugabe von je 50 *ccm* konz. Salzsäure und 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 895 (1926); vgl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928). — [2]) Techn. Mitt. Krupp **3**, 1 (1935). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 142 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 119 (1934).

mit 10 *ccm* einer 2,5%igen Lösung von Phenylarsinsäure. Der sich nach kurzem Kochen gut absetzende Niederschlag wird mit 1%iger Salzsäure gewaschen und im Porzellantiegel unter dem Abzug(!) verascht. Zur Entfernung von Arsen wird in einem vorgewogenen Platintiegel mit etwa 1 *ccm* Flußsäure und 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeraucht. Nach scharfem Glühen hinterbleibt weißes Zirkondioxyd. Faktor $Zr = 0{,}74$.

2. Analyse von Ferrozirkon. Von zirkoniumreicherem Probegut wird nach sorgfältiger Pulverung 1 *g* mit 15 *ccm* Flußsäure und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht und in konz. Salzsäure wieder aufgenommen. Von der mit 200 *ccm* destilliertem Wasser verdünnten klaren Lösung werden 50 *ccm* auf etwa $^1/_5$ Volumen eingedampft, mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure oxydiert und nach Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure ausgeäthert. Es wird weiter wie oben verfahren, nur wegen des größeren Zirkoniumgehalts mit 50 *ccm* der verdünnten Phenylarsinsäure gefällt. Selbstverständlich muß man sich von der vollständigen Fällung überzeugen. Die restlose Entfernung des Arsens wird in diesem Fall durch einstündiges Glühen im Rosetiegel und Quarzrohr im Wasserstoffstrom empfohlen. Sollte beim Lösen des Ferrozirkons ein Rückstand bleiben, so ist dieser nach weiterem Einengen der Lösung abzufiltrieren, zu veraschen und mit Soda aufzuschließen. Die dabei unangegriffene Zirkonerde wird mit Kaliumbisulfat gesondert aufgeschlossen. Die Fällung des nunmehr löslichen Restzirkoniums erfolgt nach dem schon bekannten Verfahren, und der ausgewaschene Niederschlag wird mit der glühfertigen Hauptfällung vereinigt.

Über die Güte des beschriebenen Verfahrens äußerte sich der Verfasser sehr befriedigt. Die Analysenzahlen stimmen in der Tat untereinander gut überein und halten einen Vergleich mit der als zuverlässig anerkannten Kupferronmethode[1]) sehr wohl aus. Dieser gegenüber ist aber als erheblicher Vorzug der auf die Hälfte verringerte Zeitaufwand zu betonen, so daß zumindest für die technische Analyse ein Fortschritt zu verbuchen ist.

Das Phenylarsinsäureverfahren ist auch für die Untersuchung feuerfester Anstrichmassen und Zirkonsteine geeignet. Nach der Abscheidung der Kieselsäure aus einer Einwage von 1 *g* wird, abgesehen von der dem ungefähren Zirkongehalt von 0,2 *g* Substanz angepaßten Menge Reagens, wie oben verfahren. Die Übereinstimmung der Werte mit den nach dem Phosphat-Richtverfahren des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute[2]) erhaltenen ist befriedigend. Die neue Methode gestattet die zuverlässige Zirkonbestimmung in wesentlich kürzerer Zeit.

Über das Reagens ist noch folgendes zu sagen: Die Phenylarsinsäure läßt sich in guter Ausbeute aus Anilin herstellen[3]). Die im Handel erhält-

[1]) R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, S. 381 (1927). — [2]) H. J. van Royen und H. Grewe, Arch. f. Eisenhüttenwesen 7, 505 (1933/34). — [3]) D. R. Nijk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 41, 461, 474 (1922); durch Chem. Zentrbl. 94, I, 53, 54 (1923).

lichen Präparate (1 *kg* = 400—600 RM.) sind unterschiedlich rein, so daß stets eine Reinigung durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle, eine Umkrystallisation aus Äthanol erfolgen und die Zusammensetzung durch eine Kohlenstoffbestimmung kontrolliert werden sollte.

Zu seiner ersten Mitteilung[1]) über die Trennung von Hafnium und Zirkonium lieferte W. Prandtl mit G. Mayer und L. Büttner[2]) folgenden Nachtrag: Es hatte sich bekanntlich gezeigt, daß sich Hafnium durch Fällungen mit Kaliumferrocyanid anreichern läßt, was an der Zunahme des spez. Gewichtes des aus Zirkon- und Hafniumdioxyd bestehenden Endproduktes verfolgt werden konnte. Bei einer ganzen Reihe von Untersuchungen war aber dieser Anreicherung eine Grenze gesetzt. Als Ursache dafür konnte ein in allen geprüften Zirkonmineralien verschiedenster Herkunft (14 Proben) vorhandener Phosphatgehalt von 0,02—0,04% verantwortlich gemacht werden: denn auch das Phosphat des Hafniums ist weniger löslich als das des Zirkoniums.

Die Anwesenheit von Phosphat ist trotz der Schwerlöslichkeit der Zirkonium- und Hafniumverbindung nicht ohne weiteres zu erkennen, wenn Komplexbildner, wie überschüssige lösliche Zirkonsalze, Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat, Flußsäure, Oxalsäure u. a. vorhanden sind. In solchen Fällen treten erst bei reichlicher Verdünnung und längerem Stehen Trübungen auf, die phosphatfreie saure Zirkonlösungen nicht zeigen. Um den Phosphorsäure-Nachweis führen zu können, muß der Zirkonüberschuß, etwa durch Krystallisation als Oxychlorid oder durch eine Schmelze mit Soda, entfernt werden.

Bemerkt wird, daß auch geringe Mengen Schwefelsäure in Anwesenheit von viel Zirkoniumchlorid mit Bariumchlorid nur schwer nachzuweisen und nicht quantitativ zu bestimmen sind. Einen etwaigen Phosphatgehalt von Zirkondioxyd erkennt man an einer vorübergehenden Dunkel- bis Schwarzfärbung in reduzierender Atmosphäre, z. B. im bedeckten Platintiegel über der Bunsenflamme, die im Oxydationsfeuer wieder verschwindet.

Durch den Nachweis von Phosphor in natürlichen Zirkonen ist auch das Gas, das von Cl. Winkler[3]) sowie R. Schwarz und H. Deisler[4]), ferner von R. Schwarz und E. Konrad[5]) durch Säurezersetzung des aus Zirkondioxyd und Magnesium erhaltenen Reaktionsprodukts gewonnen worden war, als phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff zwanglos zu deuten. Es läßt sich der Phosphor durch Glühen des Zirkondioxyds im feuchten Wasserstoffstrom vollständig entfernen.

Wegen der Einzelheiten der Zirkonanalysen, insbesondere des Alvits, sei auf die Dissertation von L. Büttner[6]) hingewiesen.

Die Bestimmung des Thoriumgehalts von Gesteinen, in denen radioaktive Gleichgewichte herrschen, kann bekanntlich auf

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 420 (1932). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **230**, 419 (1937). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 2642, 2664 (1890). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 1896, 1900 (1919). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2122, 2127 (1921). — [6]) München 1935.

physikalischem Wege dadurch erfolgen, daß man ein beliebiges Folge-Zerfallsprodukt bestimmt. Diese Messungen sind zur Altersberechnung der Gesteine, z. B. nach der Formel

$$\text{Alter in Jahren} = 1{,}515 \cdot 10^{10} \cdot \log \left| 1 + \frac{4{,}518 \cdot 10^{-10}\,\text{He}}{\text{Ra} + 9{,}17 \cdot 10^{-8}\,\text{Th}} \right|$$

von größtem mineralogischen und geologischen Interesse. An Stelle der bisher am häufigsten angewendeten Emanationsmethode, die wegen der sehr kurzen Lebensdauer der Thorium-Emanation [$\tau = 54.5$ Sek.[1])] die vorherige Erzeugung eines aktiven Niederschlags zweckmäßig erscheinen ließ, arbeitete W. D. Urry[2]) ein Verfahren aus, das auf der Messung der von der Thorium-Emanation ausgesandten α-Teilchen mittels eines Geigerschen Spitzenzählers beruht, der von dem emanationsbeladenen Gas durchströmt wird. Die je Sekunde passierenden α-Teilchen, die einer bestimmten Thoriummenge äquivalent sind, lassen sich bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit aus dem Verhältnis des Volumens der Zählkammer und dem des mit der thoriumhaltigen Lösung beschickten Kölbchens mit Hilfe der Zerfallskonstanten der Thoriumreihe berechnen. Urry empfiehlt trotzdem die Eichung mit Lösungen bekannten Thoriumgehalts. Das neue Verfahren, das der üblichen Ionisationsmessung über (während längerer Zeit gesammelten) aktiven Niederschlägen überlegen ist, gestattet die Bestimmung von wenigstens 10^{-9} bis 10^{-6} *g* Thorium im gelösten Zustand. Wegen der verschiedenen Halbwertszeiten von Thorium-X und Aktinium-X läßt sich auch der Aktiniumgehalt quantitativ erfassen, wenn die Messungen an ein und demselben Präparat während einer Dauer von 10—11 Tagen durchgeführt werden. Zugleich ist die Berechnung des Verhältnisses Protaktinium/Radium möglich. Wegen der ausführlich behandelten praktischen und theoretischen physikalischen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Der Apparat ist in Abb. 24 (S. 218) abgebildet: Vorgetrocknete Luft wird zur Entfernung der in der Luft enthaltenen Emanation durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß (C) mit Holzkohle und anschließender Spirale geleitet; sie durchströmt dann den Druckausgleichkolben B und gelangt durch den Strömungsmesser D in das die konz. Thoriumlösung enthaltende Kölbchen E (30 *ccm*) und von dort in den Spitzenzähler F (600 *ccm*), um durch den zweiten Druckausgleichkolben A die Apparatur zu verlassen. Es seien noch das Quecksilberventil G und das Manometer H genannt. Die durch die α-Teilchen ausgelösten Galvanometerausschläge werden photographisch registriert.

Nunmehr folgt noch eine Beschreibung der chemischen Arbeiten zur Lösung der gestellten Aufgabe der geologischen Altersbestimmung nach der eingangs erwähnten Formel: Zur Bestimmung des Heliumgehalts wird zunächst eine Sodaschmelze von 5 *g* des Gesteins durchgeführt. Für die Messung der α-Strahlung wird wie folgt weiter vorbereitet: Die unter ursprünglichem Zusatz von Bariumcarbonat ausgeführte Schmelze

[1]) Vgl. J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie (1926), Anhang. — [2]) Journ. Chem. Physics **4**, 34 (1936).

wird nach dem Erkalten mit möglichst wenig warmem Wasser (nicht kochen!) extrahiert, um eine konz. Lösung des Radium-Thoriumcarbonats zu erhalten. Diese wird abfiltriert und der unlösliche Rückstand, der an Bariumcarbonat als Trägersubstanz Thorium-X, Radium und Aktinium-X enthält, mit 15%iger Sodalösung gewaschen. Der gewonnene Rückstand wird in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure nach den Vorschriften der Silicatanalyse abgeschieden, mit verdünnter Salzsäure und schließlich heißem Wasser gewaschen. Die nunmehr resultierende klare Lösung (a) wird auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei auf einen ausreichenden Säuregehalt zu achten ist, um das Ausfallen der Sulfate des Radiums und seiner Isotopen zu verhindern, und ist zur Messung fertig. Die abgeschiedene Kieselsäure von (a) wird in die Carbonatlösung gegeben und durch längeres

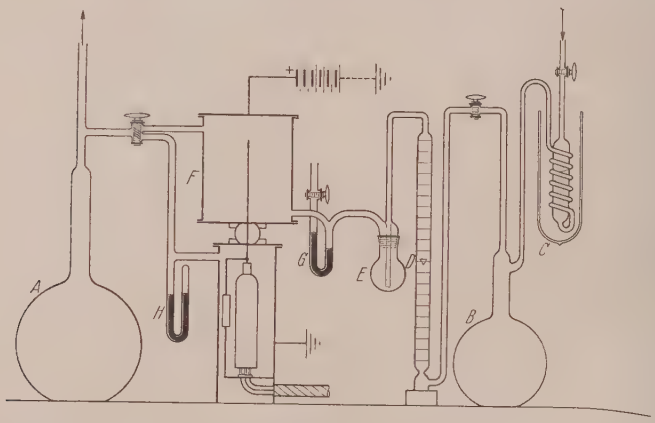


Abb. 24.

Kochen in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Bariumchlorid fallen etwa noch vorhandenes Radium, Thorium-X oder Aktinium-X mit dem entstehenden Bariumcarbonat aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und gemessen. Urry konnte allerdings in keinem Fall noch Thorium-X oder Radium in diesen Lösungen nachweisen. Es ist schließlich von Wichtigkeit, darauf zu achten, daß die Kieselsäure oder ähnliche Stoffe aus der zu messenden Lösung vollständig entfernt sind, um Adsorptionen von Emanation zu vermeiden. Durch Zusätze bekannter Mengen von Thorium-X oder Radium zu Gesteinsaufschlüssen konnte erwiesen werden, daß die Adsorptionsverluste während der chemischen Aufbereitung sehr gering sind; sie betrugen nur etwa 3% der zugegebenen Menge. Nach beendeter Thoriummessung empfiehlt es sich, dieselbe Lösung zu einer Radiumbestimmung zu verwenden. — Es sei abschließend auf die gleichzeitig erschienene Arbeit desselben Verfassers[1]) über die Radiumbestimmung in Gesteinen aufmerksam gemacht.

E. Einecke.

[1]) Journ. Chem. Physics **4**, 40 (1936).

Die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden mittels Hexamins untersuchten A. M. Ismail und H. F. Harwood[1]). Hexamin reagiert in wäßriger Lösung gegen Lackmus bekanntlich neutral, zerfällt aber unter der Einwirkung von Wasserstoff-Ionen, z. B. der durch Salzhydrolyse entstehenden, in Formaldehyd und Ammoniak. Dadurch ist die Fällung des Thoriums als Oxydhydrat möglich, auch wenn Ammonium-Ionen zugegen sind, während unter diesen Bedingungen Yttrium, Cer, Lanthan und andere seltene Erden auch beim Kochen in Lösung bleiben. A. M. Ismail und H. F. Harwood studierten die Fällungsbedingungen des Thoriums näher und kamen schließlich zu folgender Vorschrift für seine Abtrennung: Die schwach saure Lösung von etwa 100 *ccm* wird auf 30° erwärmt und mit 5 *g* Ammoniumchlorid versetzt. Unter ständigem Rühren wird alsdann eine 10%ige wäßrige Lösung von Hexamin in geringem Überschuß tropfenweise zugegeben. Nach dem Absitzen wird filtriert und der Niederschlag mit warmer 2%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Das Thoriumdioxydhydrat wird mit Salzsäure wieder gelöst und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Die nötigenfalls verdünnte Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und schwach salzsauer (Methylrot) gemacht. Dann wird so viel Ammoniumchlorid zugegeben, daß die Lösung schließlich daran wieder 5%ig ist, erwärmt und die Fällung wie oben wiederholt. Der Niederschlag wird getrocknet und zu Thoriumdioxyd verglüht, das ausgewogen wird. Die doppelte Fällung ist nur bei besonderen Genauigkeitsansprüchen erforderlich oder bei größeren Konzentrationen der seltenen Erden. Die Untersuchung ist mit gleichem Erfolg auf Trennungen des Thoriums von Cer, Yttrium, Lanthan, Neodym und Praseodym ausgedehnt worden, die einzeln und auch in Gemischen zugesetzt worden sind. Beispielsweise wurde das Cer in den vereinigten Filtraten mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd heiß gefällt, nach der Filtration mit Ammoniumnitratlösung gewaschen, zu Cerdioxyd verglüht und gewogen.

Besondere Bedeutung erlangt das geschilderte Hexaminverfahren durch seine Anwendung auf die Monazitanalyse. Dafür ist folgende Vorschrift ausgearbeitet worden: 5 *g* feingepulverter Monazitsand werden in einer Platinschale mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure zu einer Paste verrührt. Diese wird bedeckt unter lebhaftem Rühren 4 Stdn. lang auf 150—180° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Brei portionsweise unter Rühren in 180 *ccm* Eiswasser eingetragen, das 0° C nicht überschreiten soll. Man läßt über Nacht stehen, filtriert sodann in einen 250 *ccm*-Meßkolben, wäscht das Filter mit kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus und füllt bis zur Marke auf. Von der Lösung werden 50 *ccm* in ein 500 *ccm*-Becherglas pipettiert und mit Ammoniak annähernd neutralisiert. Dann werden 1,5 *ccm* konz. Salzsäure zugefügt; nach dem Verdünnen auf 70 *ccm* wird auf 60° erwärmt. Nun werden 30 *ccm* kalte, konz. Oxalsäurelösung unter lebhaftem Rühren tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Stehen bei 60° wird der Niederschlag aufgewirbelt und

[1]) Analyst **62**, 185 (1937).

über Nacht wieder absitzen gelassen, ohne daß weiter erwärmt würde. Dann ist zu filtrieren und mit einer in bezug auf Oxalsäure 2%igen und in bezug auf Chlorwasserstoff 0,1%igen Lösung zu waschen. Die Oxalate werden zu Oxyden verglüht und diese danach in einem Becherglas mit 50 *ccm* verdünnter Salzsäure und 10 Tropfen 6%iger Wasserstoffsuperoxydlösung durch längeres Erwärmen gelöst. Die Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 1,5 *ccm* Salzsäure versetzt und mit 50 *ccm* Wasser aufgenommen, auf 60° erwärmt und nochmals mit 25 *ccm* der Oxalsäurelösung gefällt. Die Oxalate werden abfiltriert und verglüht; die Oxyde werden gewogen. Diese werden wie vorher abermals gelöst, zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure durchfeuchtet und mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Dann wird endlich das Thorium mit Hexamin gefällt.

Dies Verfahren hat den Vorteil der Zeitersparnis, da sich das Thorium nach der Doppelfällung bequem abtrennen läßt, ohne daß, wie es bei der Thiosulfatmethode der Fall ist, das Filtrat auf Thorium aufgearbeitet werden müßte.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Germaniums haben I. P. Alimarin und B. N. Iwanoff-Emin[1]) ausgearbeitet. Es beruht auf der Bildung der citronengelben, komplexen Germaniummolybdänsäure. Die untere Nachweisgrenze ist 1 *mg* GeO_2 je Liter. Bis 40 *mg* GeO_2 je Liter besteht vollkommene Proportionalität zwischen der Farbtiefe und der Germaniumkonzentration. Jene hängt von Art und Menge der vorhandenen Säure ab, ist aber innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches, in dem zugleich die Farbintensität am größten ist, konstant. Am günstigsten ist es, in 0,15—0,3 n-Salpetersäure zu arbeiten. Die Färbung ist oberhalb einer bestimmten Mindestkonzentration von der Molybdatmenge unabhängig. Abschwächung der Farbe wird durch organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, hervorgerufen; ferner durch Fluor-Ionen, die aber durch Fällung mit Aluminium- oder Zinksalzen unschädlich gemacht werden können; schließlich durch die Sauerstoffsäuren des Selens und Tellurs, die vorher mit Hydroxylamin-hydrochlorid reduziert werden müssen. Verstärkung der Färbung bewirken farbige Ionen, z. B. die des Chroms, Eisens und Kobalts, ferner natürlich Phosphor- und Arsensäure. Reduzierend wirkende Ionen (S'', SO_3'', $Sn^{\cdot\cdot}$ usw.) dürfen nicht anwesend sein. Keine Benachteiligung der Reaktion erfolgt durch Alkali-, ArsenIII-, AntimonIII- und RheniumIII-Salze. Die Störungen, mit denen zu rechnen ist, werden durch den nachfolgend mitgeteilten Analysengang vermieden, nach dem das Germanium als Tetrachlorid abdestilliert wird und im Destillat sich außerdem nur noch dreiwertiges Arsen findet, das in einer Konzentration von weniger als 1 *g/l* unterhalb 30° nicht stört. Die maximale Farbintensität tritt im Laufe der ersten Minute ein und bleibt 15—20 Min. bestehen.

Vorschrift: Die durch die Destillation des Germaniumtetrachlorids

[1]) Mikrochemie **21**, 1 (1936).

im Chlorstrom nach H. Lundin[1]), L. M. Dennis und E. B. Johnson[2]) oder nach W. Geilmann und K. Brünger[3]) erhaltene salzsaure Lösung, die z. T. auch Arsen und Selen enthält, wird mit Natriumhydrosulfitlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung behandelt, sodann mit Bromwasser versetzt, bis die Lösung schwach gelblich geworden ist, und schließlich wieder mit Natriumhydrosulfit entfärbt. Falls die zu untersuchende Substanz viel Selen enthält, wird dieses durch Hydroxylaminhydrochlorid vorher gefällt. Es wird dann der Säuregehalt des entfärbten Destillats festgestellt und auf eine etwa 6 fache Normalität gebracht. In diese vorbereitete Lösung wird nun 30 Min. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Niederschlag nach 24stündigem Stehen durch einen paraffinierten Trichter abfiltriert, mit schwefelwasserstoffgesättigter verdünnter Salzsäure gewaschen und mit 10 *ccm* 1%iger, aus reinstem metallischem Natrium bereiteter Natronlauge vom Filter gelöst. Das thiogermaniumhaltige Filtrat wird in einer Silberschale mit Wasserstoffsuperoxyd bis zur Zerstörung von dessen Überschuß erwärmt und schließlich in einen Meßkolben angemessener Größe gebracht. Es wird empfohlen, im Konzentrationsbereich von 5—40 *mg* GeO_2 *l* zu bleiben. Zu der erkalteten Lösung werden 20—40 *ccm* einer frisch bereiteten 5%igen Ammoniummolybdatlösung gegeben und ferner Salpetersäure in solcher Menge, daß die Lösung in bezug auf diese 0,15—0,35 normal wird. Um vergleichbare Färbungen zu gewährleisten, ist die angegebene Reihenfolge der Zusätze unbedingt einzuhalten.

Als Vergleichslösungen sind solche von Kaliumchromat oder Pikrinsäure geeignet. Es entspricht beispielsweise die Färbung einer 10—5%igen Lösung der letzteren (10 *mg l*) einem Gehalt von 74,8 *mg* GeO_2 *l*. Die Standardlösungen zur Eichung der Vergleichslösung müssen selbstverständlich streng nach der Analysenvorschrift hergestellt werden.

E. Einecke und M. Körnlein.

Rhenium. Zum qualitativen, mikrochemischen Nachweis des dreiwertigen Rheniums in Form der Tetrachloro-Rheniumwasserstoffsäure $[HReCl_4]$[4]) ist nach W. Geilmann und F. W. Wrigge[5]) eine Reihe von Doppel- bzw. Komplexsalzen geeignet, die sich durch genügende Schwerlöslichkeit auszeichnen.

1. Rubidium-tetra-chloro-rhenat $Rb[ReCl_4]$[6]). Aus mäßig verdünnter salzsaurer Lösung des RheniumIII-chlorids fällt auf Zusatz von festem Rubidiumchlorid ein rotes, gut krystallisiertes Salz aus, das dem rhombisch-holoedrischen System angehört. Die schwach rot-orange dichroitischen Krystalle zeigen gerade Auslöschung. Je nach der Konzentration werden Durchkreuzungszwillinge, Sternchen, prismatische oder flächenreichere Einzelkrystalle beobachtet. Der Nachweis ist mit

[1]) Trans. Elektrochem. Soc. **63**, 191 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 209 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1380 (1923). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 312 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 152 (1933). — [4]) F. W. Wrigge und W. Biltz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **228**, 372 (1936). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **231**, 66 (1937). — [6]) W. Geilmann und F. W. Wrigge, Ztschrft. f. anorg. Chem. **223**, 144 (1935).

10 γ $ReCl_3$ im Tropfen sofort zu führen und ist bei einer Grenzkonzentration von 1 γ im selben Volumen nach vorherigem Eindunsten noch positiv.

2. Caesium-tetrachloro-rhenat $Cs[ReCl_4]$. Das dem Rubidium-RheniumIII-chlorid isomorphe, dunkelrote Salz zeichnet sich durch geringere Löslichkeit aus, so daß noch 0,2—0,5 γ $ReCl_3$ im Tropfen nach dem Eindunsten und 5 μ $ReCl_3$ sofort nachzuweisen sind. Es bilden sich vorwiegend gut ausgebildete Bipyramiden.

3. Pyridin-RheniumIII-chlorid $C_6H_5NHReCl_4$[1]). Aus der heißen, salzsauren Lösung fallen beim Erkalten gut ausgebildete tafelige Krystalle von sechsseitigem Querschnitt mit scharf hervortretenden Diagonalen oder sechsstrahlige Sterne aus, die dem monoklinen (pseudotetragonalen) System angehören. Als Reagens dient Pyridin-hydrochlorid. Aus verdünnteren Lösungen (weniger als 5 γ im Tropfen) bildet sich erst nach Kratzen des Objektträgers oder beim Eindunsten ein Niederschlag. Bemerkenswert ist der ausgeprägte Dichroismus von Hellgelb nach Blutrot. Die Krystalle zeigen im allgemeinen gerade Auslöschung.

4. Chinolin-RheniumIII-chlorid. Dieses Salz ist isomorph mit dem Pyridin-RheniumIII-chlorid und ebenfalls blutrot. Wegen seiner besseren Löslichkeit lassen sich erst 5 γ $ReCl_3$ im Tropfen, und zwar nur nach dem Eindunsten erkennen.

5. Acridin-RheniumIII-chlorid. Aus heißen Lösungen von $ReCl_3$ fällt festes Acridin-hydrochlorid orangerote Sternchen, Kreuze und Wachstumsformen: aus verdünnteren erfolgt die Fällung erst beim Kratzen. Die Nachweisgrenze beträgt 0,2—0,5 γ $ReCl_3$ im Tropfen. Die anscheinend monoklinen Krystalle sind wenig hellgelb-rot dichroitisch. Die Nadeln löschen fast alle gerade aus.

6. Anilin-RheniumIII-chlorid. Diese Verbindung bildet dunkelrote, leicht lösliche prismatische Krystalle, so daß sie allenfalls zur Identitätsprüfung dienen können, wenn größere Konzentrationen an RheniumIII-chlorid vorliegen.

7. Brucin-RheniumIII-chlorid. Aus mäßig verdünnten Lösungen fällt ein flockiger Niederschlag, der aus sehr feinen verfilzten Nädelchen besteht. In verdünnter, heißer RheniumIII-chlorid-Lösung bilden sich hingegen auf Zusatz von festem Brucin-hydrochlorid größere, gut gestaltete Nadeln, Kreuze und Sternchen. Bisweilen treten auch sechsseitige, tafelige Krystalle auf. Die Krystalle sind dichroitisch, hellgelb-rot und zeigen gerade Auslöschung. Nachweisgrenze 0,5 γ im Tropfen.

Die Empfindlichkeiten der unter 2, 5 und 7 behandelten Reaktionen überwiegen die der anderen und verdienen infolgedessen im allgemeinen den Vorzug für den mikrochemischen Nachweis des dreiwertigen Rheniums.

Erwähnt werde noch, daß Kaliumchlorid, Trypaflavin, o-Oxychinolin, Hexametylentetramin, Coffein, Theobromin, Kupferron und Tetron für den Nachweis von ReIII ungeeignet sind.

---

[1]) Ida und W. Noddack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 176 (1933).

Der Nachweis des vierwertigen Rheniums, das als Rheniumchlorwasserstoffsäure $H_2[ReCl_6]$ vorliegen soll, läßt sich ebenfalls durch eine Reihe von Krystallreaktionen mikrochemisch führen.

1. Kalium-hexachloro-rhenat $K_2[ReCl_6]$[1]). Wird die Löslichkeit dieses Salzes durch einen Überschuß an Kaliumchlorid weitgehend verringert, so lassen sich in 0,01%iger Lösung beim Eindunsten die gelbgrünen Oktaeder, die auch in Kombinationsformen auftreten, noch gut erkennen.

2. Rubidium-hexachloro-rhenat $Rb_2[ReCl_6]$[2]). Dieses isomorphe Salz ist wesentlich schwerer löslich als $K_2[ReCl_6]$ und gestattet den Rheniumnachweis schon bei 0,5 γ im Tröpfchen. Die sehr kleinen gelbgrünen Krystalle sind erst bei 300facher Vergrößerung erkennbar.

3. Caesium-hexachloro-rhenat $Cs_2[ReCl_6]$. Die winzigen isomorphen Kryställchen, die ebenfalls bei Konzentrationen von weniger als 0,5 γ im Tröpfchen auftreten, sind kleiner als die des $Rb_2[ReCl_6]$ und daher schwerer erkennbar. Die Neigung zur Bildung verschiedener Wachstumsformen ist noch ausgeprägter als bei dem Rubidiumsalz.

Auch mit einigen organischen Basen bildet die Rheniumchlorwasserstoffsäure $H_2[ReCl_6]$ charakteristische Salze.

4. Acridin. In salzsaurer Lösung werden bei größeren Konzentrationen fiederartige Wachstumsformen und Krystallskelette des schwerlöslichen Salzes beobachtet, in verdünnten Lösungen hingegen kleine rautenförmige Einzelkrystalle, die sämtlich schiefe Auslöschung und schwachen Dichroismus von Blaßgrün nach Gelblichgrün zeigen.

5. Trypaflavin (3, 6-Diamino-10-methyl-acridin) fällt als Hydrochlorid in salzsaurer Lösung Nadeln und Büschel aus. Die Nadeln sind dichroitisch von Gelb nach Braunrot. Verdünntere Lösungen neigen zur Übersättigung. Nachweisgrenze etwa 2 γ Re.

6. Nitron[3]). Aus sehr verdünnten schwefelsauren Lösungen entstehen auf Zusatz von Nitronacetat Fällungen, die bei 750facher Vergrößerung optisch isotrope Kügelchen erkennen lassen; diese verwandeln sich bisweilen so langsam in Krystallbüschel und Nadeln, daß die Reaktion nicht zu empfehlen ist.

7. Tetron (N, N'-Tetramethyl-o-Toluidin). In konzentrierteren heißen salzsauren Lösungen erfolgt sofort die Abscheidung farnkrautähnlicher Wachstumsformen, in verdünnteren erst beim Erkalten und etwaigem Kratzen des Objektträgers. Sehr kleine, einfache Nadeln und Stäbchen, die zu H-Formen wachsen, entstehen an Impfstrichen in Lösungen mit $< 0{,}005\%$ Re. Mit o-Toluidin selbst lassen sich nur etwa 2 γ Re in Tröpfchen durch blaßgrüne Nadeln nachweisen, die wie diejenigen mit Tetron gerade Auslöschung zeigen.

8. Brucin. Aus $> 0{,}1\%$iger salzsaurer Lösung fällt Brucin-hydrochlorid hellgrüne, feine, lange Nadeln in Form von Krusten sowie Einzel-

[1]) E. Enk, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 791 (1931). — [2]) F. Krauss und H. Dahlmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 877 (1932). — [3]) Ida und W. Noddack, Das Rhenium, S. 65 (1933).

krystalle. Letztere und Durchkreuzungen entstehen in verdünnteren Lösungen ausschließlich. Nachweisgrenze etwa 0,001% Re. Die Einzelkrystalle sind vorwiegend langgestreckte sechsseitige Tafeln, derbe Nadeln und einfache Prismen, gelegentlich mit Dornen. Sie zeigen gerade Auslöschung und kräftige Polarisationsfarben.

9. o-Oxychinolin[1]. In heißen salzsauren Lösungen mit > 0,1% K_2ReCl_6 erscheinen auf Zusatz der essigsauren Lösung des o-Oxychinolins sofort dicke, gelblich grüne Nadeln und Büschel, in verdünnteren Lösungen erst beim Erkalten und Impfen. Grenzkonzentration 0,005%. Die blaßgrünen Krystalle zeigen gerade Auslöschung.

10. Pyridin. Nur aus konzentrierteren Lösungen (> 0,1% K_2ReCl_6) werden mit Pyridinhydrochlorid prismatische Krystalle, Bipyramiden und flächenreichere Formen erhalten. Die schwach grünlichen Krystalle zeigen im allgemeinen gerade Auslöschung.

11. Anilin[2]. Auch dieses Reagens gibt als Hydrochlorid nur in konzentrierten Lösungen blaßgrüne tafelige Krystalle mit gerader Auslöschung und lebhaften Polarisationsfarben.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß von den anorganischen Reagenzien insbesondere Rubidiumchlorid, von den organischen Acridin, Brucin und Tetron unter den behandelten für den Nachweis des vierwertigen Rheniums am besten geeignet sind.

Der Nachweis von H_2ReCl_6 in der roten Lösung von $HReCl_4$ läßt sich mit Kalium-, Rubidium- und Caesiumchlorid, besonders gut mit ersterem führen, während die organischen Basen Tetron, o-Oxychinolin und Acridin nicht immer zuverlässige Deutungen der Krystallbilder gestatten, die durch die Lösungsgenossen stark beeinflußt werden.

Die Einzelheiten der Reaktionsbedingungen müssen im Original nachgelesen werden, in dem die Krystallformen ausführlicher beschrieben sind, als es hier möglich ist. Insbesondere wird der praktische Analytiker nicht auf die guten Mikrophotographien verzichten können, auf die noch hingewiesen sei.

Eine vollständige Trennung des Molybdäns vom Rhenium zum Zwecke der colorimetrischen Bestimmung des letzteren in molybdänhaltigen Industriestäuben erreichte W. I. Bibikowa[3]) unter Anwendung bekannter Verfahren auf folgendem Wege: 100—250 *g* des zu untersuchenden Materials werden nach der Zersetzung mit Säure im Chlorwasserstoffstrom destilliert[4]). In das Destillat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wird in wenig 5%iger Lauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Es folgt nun die Fällung des Molybdäns mit o-Oxychinolin[5]), das als 5%ige Lösung in 4 n-Essigsäure angewendet wird, nachdem zuvor neutralisiert, mit

[1]) H. Hölemann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 195 (1933). — [2]) H. Schmid, Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 187 (1933). — [3]) Seltene Metalle russ. 4, Nr. 6, 24 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 941 (1937). — [4]) W. Geilmann und F. Weibke, vgl. diese Ztschrft. **90**, 230 (1932). — [5]) G. Balanescu, vgl. diese Ztschrft. **90**, 232 (1932).

2 Tropfen 2 n-Schwefelsäure angesäuert, mit 5 *ccm* 2 n-Natriumacetatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt wurde. Das Filtrat wird schwach schwefelsauer gemacht, mit etwas festem Xanthogenat versetzt und im Scheidetrichter mit Chloroform dreimal ausgeschüttelt[1]), wozu 15 *ccm* Chloroform ausreichen sollen. Die nun molybdänfreien, vereinigten wäßrigen Schichten werden mit Salzsäure versetzt. Nach Zusatz von 5—6 *mg* Blei (in Form von Nitrat?) wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Sulfidniederschlag wird in wasserstoffsuperoxydhaltiger Lauge gelöst und diese Lösung auf 15—20 *ccm* eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure werden 5 *ccm* 5%iger Kaliumrhodanidlösung und 2—3 *ccm* 20%iger ZinnII-chlorid-Lösung[2]) zugegeben. Der ätherische Extrakt wird gegen eine Standardlösung colorimetriert. E. Einecke.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Gemüse und dergleichen. Mit dem Gehalt von Gemüsekonserven an Vitamin C im Hinblick auf die Grünung haben sich A. Scheunert und J. Reschke[3]) befaßt. Es konnte gezeigt werden, daß die Grünung von Erbsen- und Spinatkonserven eine weitgehende Zerstörung von Vitamin C im Gefolge hat. Naturell konservierte Erbsen schützten Meerschweinchen in Gaben von 10 *g* je Tier und je Tag über 91 Tage vor Skorbut. Die Verwendung künstlicher Farbstoffe zur Grünung hatte keine Zerstörung von Vitamin C im Gefolge. Nach Ansicht der Verfasser liefert die Dichlorphenol-indophenol-Titration zu hohe Werte, was auf die Gegenwart von Metallspuren zurückgeführt wird.

O. Carrasco[4]) fand, daß sich das Lovibond-Tintometer sehr wohl zur Farbtiefebestimmung von Tomatenkonserven eignet. Der Verfasser hat die für die verschiedenen Konzentrationsgrade gefundenen Farbwerte (Rot-, Orange- und Neutralwerte) in Tabellen zusammengestellt. R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und Apfelwein. Eine mikrochemische Methode zur genauen Bestimmung von Eisen in Bier beschreibt S. S. Epstein[5]). Man taucht danach einen mit Kaliumferrocyanid [$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$] imprägnierten Baumwollfaden in Bier, das mit Salzsäure und rauchender Salpetersäure versetzt worden ist. Dann vergleicht man unter dem Mikroskop mit Testfäden. Zur besseren Erkennung kann man auch ein Rotfilter benutzen.

Auf die Notwendigkeit, Eisen im Bier genau zu bestimmen,

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 221 (1932). — [2]) W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke, vgl. diese Ztschrft. **105**, 364 (1936). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 21 (1937). — [4]) Ind. ital. Conserve alimente **12**, 1 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4036 (1937). — [5]) Americ. Brewer **69**, 16 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 683 (1937).

weisen W. Siebenberg und W. S. Hubbard[1]) hin. Die Verfasser beschreiben eine neue, von der Bierasche ausgehende Methode, die sie mit anderen Eisenbestimmungsmethoden vergleichen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

H. E. Durham[2]) beschreibt eine Technik zur Bestimmung der flüchtigen Säuren von Äpfelwein und anderen Getränken. Das Verfahren beruht darauf, daß bei der Destillation der Siedepunkt durch Zusatz von Calciumchlorid erhöht wird. R. Strohecker.

Verschiedene Lebensmittel-Untersuchungsmethoden. Die Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln hat Th. v. Fellenberg[3]) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Veranlaßt wurden die Untersuchungen durch die Beanstandung eines Neuenburger Weines durch die Zollbehörde von San Franzisko wegen zu hohen Fluorgehaltes. Die Prüfungen zeigten, daß Weine in der Regel 0—0,3 *mg* Fluor im Liter enthielten, solche Weine, die in der Nähe von Fabriken mit fluorhaltigen Abgasen gewachsen waren, zeigten Werte von 0,41—0,54 *mg* Fluor, Weine mit fluorhaltigen Spritzmittelresten 4,7—6,3 *mg* im Liter. In Milchzähnen betrug der Fluorgehalt 0,005—0,006%, wobei die Wurzel fluorreicher war als das Dentin. Diese kleinen Fluormengen werden in folgender Weise erfaßt. *Notwendige Reagenzien:* 1. Alizarinlösung = 0,05 *g* alizarinsulfosaures Natrium in 100 *ccm* Wasser. 2. 0,01 n-Thoriumnitratlösung = 1,7459 *g* $Th(NO_3)_4 . 4\,H_2O$ im Liter. 3. Natriumfluoridlösung = 0,0476 *g* NaF im Liter, entsprechend 20 γ F je Kubikzentimeter. Das Natriumfluorid von Merck (purum) wird als 97%ig angenommen. 4. Indigosulfosäurelösung: Man erhitzt 2 *g* Indigotin mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure 5 Min. im Wasserbad, kühlt ab, verdünnt und bringt auf 100 *ccm*. 5. 2%ige Kaliumpermanganatlösung. 6. n-Natriumcarbonat-Lösung. 7. Konz. Schwefelsäure. 8. 10%ige Schwefelsäure. 9. 0,25 n-Salzsäure. 10. Unter Zusatz von Soda destilliertes Wasser. 11. Bimssteingranula, fluorfrei; man kocht die 1 *mm* großen Körner $^1/_2$ Stde. mit konz. Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und trocknet. *Arbeitsvorschrift:* Man verascht zunächst unter Zusatz reinster Soda (bei Wein auf 25 *ccm* 5 *ccm* Sodalösung, bei Milch genügen 2 *ccm* Sodalösung). Man nimmt dann mit Wasser auf, bringt die nicht mehr als 9 *ccm* betragende Lösung in einen Claisenkolben, versetzt mit 1 Tropfen n-Natronlauge sowie 1 Tropfen der Permanganatlösung und kocht auf. Nach dem Abkühlen gibt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu. Die saure Lösung versetzt man mit Indigosulfosäure (2 Tropfen oder mehr) bis zur Blaufärbung und unterschichtet mit 6 *ccm* konz. Schwefelsäure. Man verschließt die Apparatur, schwenkt um und destilliert so, daß die ganze Zeit hindurch eine Temperatur von 125° herrscht. Es werden drei Fraktionen von je 10 *ccm* aufgefangen, wobei die Temperatur durch Zutritt von Wasser aus dem Tropftrichter des Kolbens reguliert wird. Jede Fraktion, die in Meßzylinderchen aufgefangen wird, soll in 4 Min.

[1]) Americ. Brewer **69**, 18 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 683 (1937). — [2]) Bull. Assoc. Chimistes **54**, 129 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 486 (1937). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 150 (1937).

übergehen. Die einzelnen Fraktionen werden in Reagensgläsern mit je 0,05 *ccm* Alizarinlösung versetzt, ein weiteres Röhrchen mit 10 *ccm* destilliertem Wasser wird in gleicher Weise behandelt. Dann neutralisiert man die einzelnen Fraktionen mit 0,1 n-Natronlauge unter Verwendung einer Mikrobürette sehr sorgfältig, bis die gelbe Farbe eben in Rosa umschlägt. Die neutralisierten Lösungen sowie das destillierte Wasser versetzt man mit genau 0,15 *ccm* 0,25 n-Salzsäure. Zum destillierten Wasser gibt man außerdem 0,01 *ccm* Thoriumnitratlösung, wobei ein rötlichgelber Ton auftritt. Auf diesen Ton titriert man nun die drei Fraktionen mittels Thoriumnitratlösung. Aus der Tabelle I (S. 228) entnimmt man die Fluorgehalte der einzelnen Fraktionen. Da jedes Destillationsgemisch an jede Fraktion einen konstanten Betrag thoriumnitratverbrauchender Stoffe abgibt, ist eine Korrektion notwendig. Von den Rohfluorgehalten der drei Fraktionen ist der Betrag $x = \frac{25\,c - 12{,}5\,b}{12{,}5}$ abzuziehen, wobei b und c die Rohfluorgehalte der 2. und 3. Fraktion darstellen. Die Summe der Reinfluorgehalte der drei Fraktionen, zuzüglich des Fluorgehalts im Destillationsrückstand, der aus Tabelle II (S. 229) entnommen wird, ergibt dann den Gesamtfluorgehalt der Probe.

Mit der Bestimmung von Borsäure in Lebensmitteln hat sich R. S. Alcock[1]) befaßt. Der Verfasser empfiehlt eine Methode, die die Borsäure mit Hilfe des Methylesters abtrennt und die abgetrennte Borsäure unter Verwendung eines Mannitzusatzes titriert. Zur Ausführung der Verfahren wird der in Abb. 25 dargestellte Apparat verwendet:

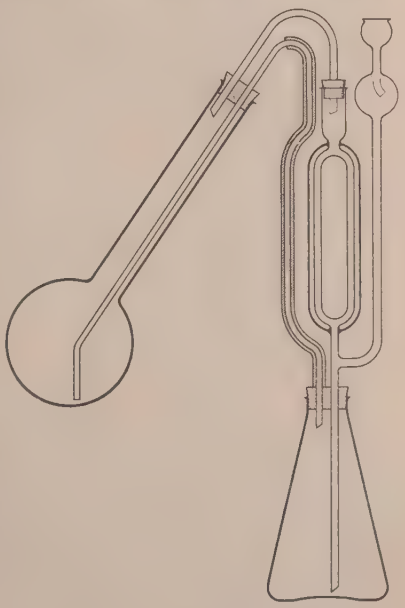


Abb. 25.

Der Apparat besteht aus einem 300 *ccm*-Kjeldahlkolben, der im Winkel von 30° mit einem senkrechten Kühler verbunden ist. Der Kühler endet in einem 400*ccm*-Erlenmeyerkolben derart, daß das Kühlerrohr unter die Oberfläche von alkalischem Methylalkohol taucht, mit dem der Boden des Erlenmeyerkolbens bedeckt ist. Ein zweites Rohr verbindet Erlenmeyer- und Kjeldahlkolben, in welchem es bis auf den Boden ragt. Zur Aus-

[1]) Analyst **62**, 522 (1937).

Tabelle I.

Berechnung des Fluorgehaltes aus dem Verbrauch an 0.01 n-$Th(NO_3)_4$-Lösung.

ccm 0.01 n-Th-Lösung	Fluor %	Differenz	*ccm* 0.01 n-Th-Lösung	Fluor %	Differenz
1.00	100.2	—	0.60	55.0	1,0
0.99	99,0	1,2	0,59	53,9	1,1
0,98	97,8	1,2	0,58	52,8	1,1
0.97	96.6	1.2	0.57	51.7	1,1
0,96	95,4	1,2	0,56	50,6	1,1
0,95	94,2	1,2	0,55	49,5	1,1
0.94	93.0	1.2	0.54	48,4	1,1
0,93	91,9	1,1	0,53	47,3	1,1
0,92	90.8	1,1	0,52	46,2	1,1
0,91	89,6	1,2	0,51	45,2	1,1
0,90	88,4	1,2	0,50	44,2	1,1
0,89	87,2	1,2	0,49	43,2	1,0
0,88	86,0	1,2	0,48	42,2	1,0
0,87	84,8	1,2	0,47	41,2	1,0
0,86	83,6	1,2	0,46	40,2	1,0
0,85	82,5	1,1	0,45	39,2	1,0
0,84	81,4	1,1	0,44	38,2	1,0
0,83	80,3	1,1	0,43	37,2	1,0
0,82	79,2	1,1	0,42	36,2	1,0
0,81	78,1	1,1	0,41	35,2	1,0
0,80	77,0	1,1	0,40	34,2	1,0
0,79	75,8	1,2	0,39	33,2	1,0
0.78	74.6	1.2	0.38	32.2	1,0
0.77	73.4	1.2	0.37	31.3	0.9
0,76	72,2	1,2	0,36	30,3	1,0
0,75	71,0	1,2	0,35	29,4	0,9
0,74	69,8	1,2	0,34	28,4	1,0
0,73	68,7	1,1	0,33	27,5	0,9
0,72	67,6	1,1	0,32	26,6	0,9
0,71	66,6	1,0	0,31	25,7	0,9
0,70	65,6	1,0	0,30	24,8	0,9
0,69	64,5	1,1	0,29	23,9	0,9
0,68	63,4	1,1	0,28	23,0	0,9
0,67	62,3	1,1	0,27	22,1	0,9
0,66	61,2	1,1	0,26	21,2	0,9
0,65	60,1	1,1	0,25	20,2	1,0
0,64	59,0	1,1	0,24	19,2	1,0
0,63	58,0	1,0	0,23	18,2	1,0
0,62	57,0	1,0	0,22	17,2	1,0
0,61	56,0	1,0	0,21	16,26	0,94

Fortsetzung von Tabelle I.

ccm 0,01 n-Th-Lösung	Fluor γ	Differenz	*ccm* 0,01 n-Th-Lösung	Fluor γ	Differenz
0,20	15,32	0,94	0,10	6,58	0,82
0,19	14,42	0,90	0,09	5,78	0,80
0,18	13,52	0,90	0,08	4,99	0,79
0,17	12,62	0,90	0,07	4,20	0,79
0,16	11,70	0,88	0,06	3,42	0,78
0,15	10,82	0,88	0,05	2,69	0,73
0,14	9,94	0,88	0,04	2,00	0,69
0,13	9,07	0,87	0,03	1,32	0,68
0,12	8,23	0,84	0,02	0,66	0,66
0,11	7,40	0,83	0,01	0,00	0,66

Tabelle II.

Berechnung des Fluors im Rückstand.

γ F in Fraktion 1—3	γ F im Rückstand	γ F in Fraktion 1—3	γ F im Rückstand
1	0,17	13	1,18
2	0,30	14	1,21
3	0,42	15	1,27
4	0,53	20	1,53
5	0,64	25	1,86
6	0,72	30	2,14
7	0,80	40	2,72
8	0,90	50	3,30
9	0,97	60	3,88
10	1,01	70	4,46
11	1,09	80	5,04
12	1,12	90	5,62

führung der Bestimmung werden 40—50 *g* Substanz mit 10 *ccm* 2 n-Natronlauge durchfeuchtet. Fett sollte vorher durch Äther beseitigt werden. Nach Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbad wird verascht, wobei nicht der ganze Kohlenstoff verbrannt zu werden braucht. Mit wenig Wasser spült man nunmehr die Asche in einen Kjeldahlkolben. Man wäscht die Schale schließlich mit wenigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure nach und löst die Asche dann durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure und durch Erwärmen. Nunmehr setzt man Methylrot und solange 30%ige Natronlauge zu, bis die Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Dann engt man über der Bunsenflamme auf 1—2 *ccm* ein und fügt nach dem Abkühlen 60 *ccm* Methylalkohol und 1 *ccm* Methylrotlösung zu. Hierauf tropft man unter Umschütteln konz.

Schwefelsäure zu, bis die Lösung sauer reagiert. Jetzt schließt man den Kjeldahlkolben an den Kühler an und gibt in den 400 *ccm*-Erlenmeyerkolben 0,5 *ccm* n-Natronlauge sowie einige Tropfen Phenolphthaleinlösung. Nunmehr wird der Kjeldahlkolben erhitzt. Sobald in den Erlenmeyerkolben genügend Methylalkohol überdestilliert ist, wird auch dieser erhitzt, so daß die Dampfblasen kräftig durch die saure Lösung des Kjeldahlkolbens streichen. Verschwindet im Erlenmeyerkolben die Rotfärbung, so gibt man weitere 0,5 *ccm* Natronlauge zu. Nach $^1/_2$ Stde. wird die Flamme unter dem Kjeldahlkolben durch ein Gefäß mit kaltem Wasser ersetzt und so viel Methylalkohol wie möglich in dieses Gefäß destilliert. Dann wird der Erlenmeyerkolben abgenommen und der Kühler mit Wasser abgespült. Die in diesem Kolben noch vorhandenen Methylalkoholreste werden weggekocht; die Lösung wird mit 0,1 n-Schwefelsäure gerade sauer gegen Methylrot gemacht. Zur Beseitigung von Kohlendioxyd kocht man 5 Min. auf. Nach dem Abkühlen wird mit 0,05 n-Natronlauge versetzt, bis die Lösung gerade nicht mehr sauer gegen Methylrot reagiert. Nunmehr setzt man mehr Phenolphthalein und 1 *g* Mannit zu und titriert bis zur Phenolphthaleinfarbe. Nebenher wird ein blinder Versuch mit Wasser an Stelle des Destillates durchgeführt. 1 *ccm* 0,05 n-Natronlauge = 0,0031 *g* Borsäure.

Zur Bestimmung von Chlorpikrin in Lebensmitteln, die Chlorpikrindämpfen ausgesetzt waren, empfehlen M. S. Lukjanowitsch, N. P. Fedorow und D. N. Bidenko[1]) folgende Methode: 200 *g* Substanz (Korn, getrocknete Frucht u. dgl.) gibt man in den oberen Teil einer Fresenius-Turmflasche. Auf die Verjüngung legt man ein Drahtnetz und auf die Substanz eine Watteschicht. Dann leitet man Luft darüber (2 *l* je Min.) und läßt die Luft ein durch drei Brenner beheiztes Porzellanrohr passieren; daran anschließend streicht die Luft durch 8 *ccm* Wasser, das mit 3 Tropfen 10%iger Natronlauge versetzt wird. Hierdurch sollen Salpetersäure und salpetrige Säure zurückgehalten werden. Nachdem insgesamt 10 *l* Luft passiert sind, spült man den Inhalt des Adsorptionsgefäßes in ein Reagensglas, gibt 2 *ccm* Wasser zu und entnimmt den 10 *ccm* nunmehr je 1 *ccm* für die Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Zur Bestimmung des Chlorpikrins aus dem Gehalt an salpetriger Säure gibt man in einige Reagensgläser verschiedene Mengen einer Natriumnitrit-Standardlösung, entsprechend 0,005—0,02 *mg* N_2O_3. Außerdem setzt man je 0,5 *ccm* folgender Lösung hinzu: 0,5 *g* Sulfanilsäure in 500 *ccm* 20%iger Essigsäure + 0,1 *g* α-Naphthylamin in 20 *ccm* Wasser + 150 *ccm* 20%ige Essigsäure. Man läßt 15 Min. bei 60° stehen und vergleicht dann die Färbungen mit der Färbung der zu untersuchenden Lösung. Umrechnungsfaktor = 4,33. — Zur Bestimmung des Chlorpikrins aus dem Salpetersäuregehalt bereitet man Kaliumnitrat-Standardlösungen, entsprechend 0,005—1 *mg* N_2O_5 in 1 *ccm*. Zu jedem Kubikzentimeter fügt man 2 *ccm* einer Lösung von 0,5 *g* Brucin in 200 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Nachdem die rote Färbung in Gelb übergegangen

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 81 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4574 (1937).

ist, verdünnt man auf 10 *ccm* mit Wasser und colorimetriert gegen die zu untersuchende Probe. Umrechnungsfaktor = 3,04. Bei Mengen von 10—30 *mg* Chlorpikrin wurden nach der Methode mit salpetriger Säure etwa 20% des verwendeten Chlorpikrins wiedergefunden, nach der Salpetersäuremethode betrug der Prozentsatz 30—70%. Die Nitritmethode ist jedoch empfindlicher. Chlorpikrindämpfe koagulieren Hühnereiproteine nach einigen Tagen. Butterfett bindet Chlorpikrindämpfe ziemlich stark.

Über eine mikrochemische Phosphorsäure- und Kalkbestimmung in der Lebensmittelchemie berichtet E. Thomae[1]). Der Verfasser schlägt folgende Phosphorsäurebestimmung vor: 2 *g* sehr fein gemahlene Eierteigware werden in einem Mikro-Bessonkolben 2 Stdn. lang mit 25 *ccm* absolutem Alkohol extrahiert. Nach Zusatz von 5 *ccm* 1,0%iger Magnesiumacetatlösung zum Auszug wird auf dem Wasserbad eingedampft und schließlich verascht. Die Asche wird dann in 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gelöst, die Lösung in ein 20 *ccm*-Meßkölbchen filtriert und mit Wasser auf 20 *ccm* aufgefüllt. In einem Zentrifugierröhrchen versetzt man 2 *ccm* dieser Lösung mit 1 *ccm* 25%iger Salpetersäure, 0,6 *ccm* 50%iger Ammoniumnitratlösung und hierauf mit 1 *ccm* 3%iger frischbereiteter Ammoniummolybdatlösung. Nachdem man 4 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt hat, läßt man erkalten und überschichtet mit 1 *ccm* 96%igem Alkohol. Danach wird zentrifugiert. Mittels eines fein ausgezogenen Glasröhrchens saugt man die überstehende Flüssigkeit unter Verwendung einer Saugpumpe ab. Der Niederschlag wird dreimal unter Aufrühren mit einem feinen Glasstäbchen mit 1%iger Salpetersäure unter jeweiligem Überschichten mit 0,5 *ccm* Alkohol, Abzentrifugieren und Absaugen ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag im siedenden Wasserbad in 0,04 n-Natronlauge gelöst und der Laugenüberschuß nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung mittels 0,04 n-Salzsäure zurücktitriert. 1 *ccm* 0,04 n-Natronlauge entspricht 0,110 *mg* P_2O_5. — Zur Kalkbestimmung werden 2 *g* Substanz in einer Platinschale verascht, die Asche wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung in ein 25- oder 50 *ccm*-Kölbchen filtriert. Dann wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure leicht angesäuert und auf die Marke aufgefüllt. 2 *ccm* der Lösung werden in einem Zentrifugierglas mit 2 *ccm* gesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt. Nach $^1/_4$ Stde. wird abzentrifugiert, dreimal unter Dekantieren mit je 2 *ccm* Wasser ausgewaschen und der Rückstand schließlich in 1 *ccm* n-Schwefelsäure im Wasserbad gelöst. Man titriert nunmehr heiß mit 0,005 n-Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung. 1 *ccm* 0,005 n-Kaliumpermanganat-Lösung entspricht 0,1 *mg* Ca.

J. Deshusses[2]) hat sich mit der Analyse von Farbstoffen befaßt. Zur Feststellung der Bestandteile einer Mischung von Lebensmittelfarbstoffen empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren: 1. Man befeuchtet ein quadratisches Stück weißes Asbestpapier von 10 *cm* Seitenlänge mit Wasser und legt es auf eine Glasplatte. Man bringt

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 34 (1937). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 115 (1937).

dann eine kleine Menge Farbstoff auf das Papier, wobei die einzelnen Bestandteile der Farbstoffmischung sich trennen. Jedes Farbstoffkorn bildet einen mehr oder weniger großen Flecken. Man läßt jetzt das Papier trocknen und betupft nun zur Charakterisierung der Farbstoffe unter Verwendung eines spitz ausgezogenen Glasstabes mit verschiedenen Reagenzien, wie konz. Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure, konz. Salzsäure, verdünnte Salzsäure und 10%ige Natronlauge. 2. Nach dem zweiten Verfahren füllt man eine Porzellanschale von 10 *cm* Durchmesser mit Wasser. In das Wasser läßt man eine sehr kleine Menge Farbstoff einfallen. Die Farbstoffkörner zerstreuen sich auf der Wasseroberfläche und bilden dann einen Farbflecken. Die großen Körner fallen zu Boden. Mit einer zur Capillare ausgezogenen Röhre saugt man die Farbstofflösung eines jeden Fleckens auf, hierauf sammelt man getrennt davon die einzelnen zu Boden gefallenen Körner. Auf diese Weise gelang es dem Verfasser, verschiedene Farbstoffe wie Chartreuse-Grün, Orange, Schokoladenbraun und Gelb zu analysieren.

Mit der Bestimmung von kleinen Mengen von 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin in bestimmten Lebensmittelfarbstoffen haben sich O. L. Evenson, J. A. Kime und S. S. Forrest[1]) befaßt. Zweck der Arbeit war, die genannten Verbindungen in zwei fettlöslichen Farbstoffen, Gelb AB (Benzo-azo-2-naphthylamin) und Gelb OB (Toluolazo-2-naphthylamin) nachzuweisen. Notwendig für den Nachweis waren Standardlösungen von je 50 *mg* 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin im Liter. Außerdem wurde eine etwa 1% freies Chlor enthaltende Chlorkalklösung benötigt [5 *g* $Ca(OCl)_2 + 25$ *ccm* destilliertes Wasser 10 Min. schütteln, filtrieren und mit 50 *ccm* Wasser nachwaschen]. *Arbeitsvorschrift:* 10 *g* Farbstoff werden in 100 *ccm* Benzol gelöst; dann schüttelt man mit Salzsäure (1 : 19) und erhitzt auf 60°. Nunmehr schüttelt man 2 Min. mit 50 *ccm* destilliertem Wasser, dann zweimal mit je 25 *ccm* und schließlich wieder mit 50 *ccm* destilliertem Wasser. Die wäßrigen Auszüge bringt man in einen zweiten Scheidetrichter und schüttelt sie mit Anteilen von 25 *ccm* Benzol aus, bis die Benzollösung farblos ist. Die vereinigten sauren, wäßrigen Ausschüttelungen werden auf 200 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm* davon pipettiert man dann in eine Neßlerröhre und verdünnt mit Wasser auf 30 *ccm*. Nunmehr bereitet man sich eine Reihe von Standardlösungen mit bekanntem Gehalt an 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin, indem man gleichfalls auf 30 *ccm* auffüllt. Zu allen Röhren gibt man dann 0,1—0,2 *ccm* der Calciumhypochloritlösung, mischt und colorimetriert, wobei man den annähernden Gehalt an 2-Naphthylamin erhält. Hiernach setzt man zu jeder Röhre 1,5 *ccm* 10%iger Natronlauge über die zur Neutralisation der Salzsäure benötigte Menge zu. Man mischt und colorimetriert nach 4—5 Min. zur annähernden Bestimmung des Gehalts an Anilin und o-Toluidin. Zur genauen Bestimmung wiederholt man die Methode mit Standardlösungen, die den soeben annähernd ermittelten Mengen von Anilin und o-Toluidin entsprechen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 74 (1937).

Da 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin giftige Wirkung zukommt, ist die beschriebene Methode für die Lebensmittelchemie von Bedeutung.

Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen[1]) hat zur Bestimmung des Gehaltes von Flüssigkeiten an festen Stoffen besonders in Fruchtsäften, Milch, Pektinlösung oder anderen schwer verdampfbaren Flüssigkeiten ein Patent erhalten. Danach läßt man die Flüssigkeiten von einem porösen Körper aufsaugen, der darauf in ein beiderseitig offenes Trockenrohr gebracht und unter Durchleiten von Warmluft getrocknet wird. Bei Milch trocknet man 3 Stdn. bei etwa 80°.

Die Bestimmung von Nitriten in Gegenwart von Nitraten und einigen organischen Substanzen nimmt A. S. Wetrow[2]) wie folgt vor: Zu 20 *ccm* 0,01 n-Nitritlösung gibt man in einem 200—300 *ccm* fassenden Rundkolben 4 *g* Natriumbicarbonat und 5 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung. Dann leitet man 10 Min. lang durch den Kolben einen kräftigen Kohlendioxydstrom und gibt ohne diesen zu unterbrechen 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure zu. Nunmehr wird mit 0,01 n-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator bis zur Entfärbung titriert. Der Fehler beträgt etwa 0,2%. Das Verfahren eignet sich auch zur Nitritbestimmung in Fleischlaken.

A. M. Kogan und K. M. Nassyrowa[3]) haben Nahrungsmittel pflanzlichen und tierischen Ursprungs auf den Kupfergehalt hin nach der Mikromethode von J. Kisser und J. K. Lettmayr[4]) untersucht. Das Verfahren ist nach Ansicht der Verfasser genügend genau. Nachstehend folgen einige Befunde:

Pfeffersamen	9,37 *mg* Cu im Kilogramm;
Schweineleber	15,62—39,06 *mg* Cu im Kilogramm;
Fischprodukte	1,5 —11,5 *mg* Cu im Kilogramm;
Rinderleber	21,8 —73,65 *mg* Cu im Kilogramm;
Fleisch	0,83— 5,86 *mg* Cu im Kilogramm;
verschiedene pflanzliche Produkte	0,5—6,4 *mg* Cu im Kilogramm.

Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Kohlenhydraten in fertigen Speisen hat J. P. Pusstylnikowa[5]) ausgearbeitet. Zur Stärkebestimmung in Kartoffelstärke wird folgende Arbeitsvorschrift empfohlen: 2 *g* Substanz werden in 50 *ccm* Wasser verteilt und nach Zusatz von 50 *ccm* 10%iger Salzsäure am Rückflußkühler 15 Min. gekocht. Im Filtrat wird dann der Zucker nach G. Bertrand[6]) bestimmt. Nach diesem Verfahren wurden 95,5 und 97,5% Stärke wiedergefunden. In gleicher Weise behandelte Glucose lieferte 95,5%, ohne Salzsäurezusatz 98,78% Glucose. Gleiche Verhältnisse zeigte Saccharose. Nach Inversion mit 2%iger Salzsäure wurden 98,5%, nach Kochen mit 50 *ccm* 10%iger Salzsäure unter Zusatz von 50 *ccm* Wasser wurden nur 95,5% wiedergefunden. Maltose und Dextrin, in gleicher Weise behandelt,

[1]) E. P. 459771 vom 22. 6. 1936; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4307 (1937). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1359 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4305 (1937). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 30 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4570 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 353 (1934). — [5]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 75 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4876 (1937). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 69, 286 (1915).

zeigten 2,5—3% Abweichung vom theoretischen Wert. Hieraus ist zu schließen, daß die löslichen Kohlenhydrate durch Kochen mittels 50 *ccm* 10%iger Salzsäure und 50 *ccm* Wasser teilweise zerstört werden. Will man daher die Kohlenhydrate in zuckerreichen Nahrungsmitteln bestimmen, so ist es notwendig, daß zunächst die löslichen Zucker ermittelt werden, und dann erst soll im Rückstand die Bestimmung der Stärke erfolgen.

W. A. Gluchowzewa und W. R. Tschertok[1]) empfehlen ein beschleunigtes Verfahren der Eiweißbestimmung, bei dem die Kjeldahlverbrennung durch Zusatz von Mischkatalysatoren (K_2SO_4, $CuSO_4$, HgO oder $K_2SO_4 + HgO$) von 45 Min. bis 3 Stdn. auf 20—25 Min. beschleunigt wird. Ammoniak kann ohne Kühler abdestilliert werden.

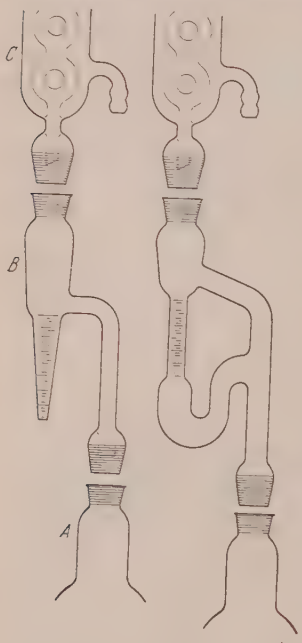


Abb. 26.

Bláhá und Láska[2]) haben bei Nahrungsmitteluntersuchungen eine bromometrische Stickstoffbestimmung herangezogen. Die zu untersuchende Substanz wird mit 0,05—0,07 *g* Kaliumsulfat und 2 *ccm* konz. Schwefelsäure unter zeitweisem Zusatz von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd verbrannt. Die bromometrische Titration lieferte nur dann gute Ergebnisse, wenn die Lösung nach der Zerstörung der Substanz auf einen p_H-Wert von 7,5—9,5 gebracht wurde, wozu sich Zinkoxyd am besten eignet. Die Titration selbst wurde nach J. H. van der Meulen[3]) oder B. Levy[4]) ausgeführt.

E. Waser und S. Janett[5]) haben sich mit der Bestimmung von Extraktionsmittelresten in coffeinfreiem Kaffee befaßt. Die Verfasser bringen 1 *kg* des zu untersuchenden fein gemahlenen, gerösteten Kaffees in einen Jenaer 5 *l*-Kolben und versetzen mit 2,5 *l* vorgewärmtem Wasser. Auf den Normalschliff der Kolben setzt man das Zwischenstück B (s. Abb. 26) und auf dieses den Kugelringkühler C auf. Dann wird im Babotrichter erhitzt. Man erhitzt solange, bis kein Lösungsmittel mehr übergeht (2—3 Stdn.), was an dem graduierten Teil von B festgestellt werden kann. Die Methode ist zunächst qualitativ anwendbar.

Zur mikroskopischen Untersuchung von Zimt gibt B.

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **4**, 46 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4574 (1937). — [2]) Chem. Listy Vědu Prumysl. **31**, 82 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 154 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **89**, 301 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **84**, 98 (1931). — [5]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 103 (1937).

Hazslinszky[1]) interessante Aufschlüsse. Der Verfasser weist darauf hin, daß im chinesischen Zimt einfache Stärkekörner oder Teilkörner mit einem Durchmesser von über 20 μ oft in ansehnlicher Zahl vorhanden sind. Diese Körner sind offenbar durch Verquellung entstanden; sie können bei erster mikroskopischer Betrachtung leicht mit den Stärkekörnern von Gerste, Weizen, Roggen verwechselt werden. Sie unterscheiden sich von diesen jedoch durch das verschiedene Lichtbrechungsvermögen, durch das abweichende Verhalten bei der Ausfärbung, hauptsächlich jedoch dadurch, daß sich die Stärkekörner des Zimtes im polarisierten Licht wie optisch isotrope Körper verhalten, während die ähnlich großen Getreidestärkekörner anisotrop sind. Beim Zimt überschreiten die optisch anisotropen Körner nie einen Durchmesser von 20 μ. Bei dem Zimt aus Ceylon und Niederländisch-Indien ist die Verwechslungsgefahr mit Getreidestärke nicht so groß, da diese Zimtarten erstens weniger Stärke enthalten und zweitens ihre Stärkekörner kleiner sind als diejenigen des chinesischen Zimtes.

Ein Patent der String Detector Co. von A. K. Fitger und Cl. R. Dumble[2]) behandelt die Unterscheidung von pflanzlicher und tierischer Faser. Hiernach behandelt man Tierfasern, die pflanzliche Fasern enthalten, mit einer Lösung eines chemischen Stoffes, der ein Aufleuchten der Pflanzenfasern im künstlichen Licht bedingt, was eine Trennung der Fasern ermöglicht. Geeignet sind hierzu Lösungen von Farbstoffen der Thiazolreihe wie Primulin, Mimosa Z, Thioflavin S. Die Farbstoffe dürfen einerseits weder die tierischen noch die pflanzlichen Fasern anfärben, andererseits müssen sie jedoch im künstlichen Licht einen Unterschied erkennen lassen. R. Strohecker.

---

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Fette und Öle. Für den Nachweis von Holzöl wird nach einem Vorschlag von Z. Leppert und Z. Majewska[3]) auf einem Uhrglas auf einen Tropfen des zu untersuchenden Öls ein Tropfen 83%ige Schwefelsäure zugegeben. Bei Anwesenheit von chinesischem Holzöl zerfließt die Säure nicht, sondern sie hält sich auf der Oberfläche des Öls; infolge der Bildung eines charakteristischen Films wird sie bald dunkel und nimmt schließlich die Form eines Polyeders an. Die untere Erfassungsgrenze bei Standölen beträgt 10% Holzölgehalt; die Zeichnung des Polyeders wird um so klarer, je höher der Holzölgehalt ist.

Mit der Bestimmung der Jodzahl von Holzöl haben sich K. Ho, C. S. Wan und S. H. Wen[4]) beschäftigt. Es ergab sich, daß bei

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 37 (1937). — [2]) E. P. 452099 vom 28. 2. 1936; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 165 (1937). — [3]) Przemysl Chem. **18**, 471 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2280 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 96 (1935).

Anwendung von Wijsscher Jodlösung die Jodzahl proportional ist dem Jodüberschuß in Zentigrammen des Äquivalentgewichtes Jod je Gramm Öl und nicht dem Überschuß an Wijsscher Lösung. Die erhaltene Jodzahl ist ferner proportional der Einwirkungsdauer der Wijsschen Lösung sowie der Reaktionstemperatur. Einzelheiten hierüber sind in der mit mehreren Zahlentafeln und Diagrammen ausgestatteten Originalarbeit einzusehen.

Für die Ermittlung von Verfälschungen von chinesischem Holzöl hat F. W. Cheng[1]) die Bestimmung der „Differenzkonstante" D vorgeschlagen, die als die Differenz der mit 10000 multiplizierten Brechungsindices des ursprünglichen Öls und seines unpolymerisierbaren Anteils definiert wird. Der Wert dieser Konstanten beträgt bei reinem Holzöl 155—158. Die Zugabe von chinesischem vegetabilischen Talg als Verfälschungsmittel läßt sich an einer Erhöhung der Konstanten erkennen. Die Methode kann ferner durch anschließende Bestimmung der Säurezahl des unpolymerisierten Anteils erweitert werden, um gleichzeitig Verfälschungen mit Kolophonium und pflanzlichen Ölen zu erkennen.

Quantitative Fluorescenzmessungen an Olivenölen können nach einem Vorschlag von G. Lunde und F. Stiebel[2]) mit dem Stufenphotometer von Zeiss vorgenommen werden. Sie dienen für den Nachweis von raffinierten Sulfurölen in Jungfernölen. Auf diese Weise können noch 10% Sulfuröle und bis herab zu 30% raffinierte Preßöle in Jungfernöl erkannt werden. Von zahlreichen untersuchten Handelsölen waren 5—10% eines Zusatzes geringer Mengen Sulfuröl verdächtig. Schließlich wurde noch der Einfluß der verschiedenen Stufen des Raffinationsvorganges auf die Fluorescenz untersucht.

L. M. Labaune[3]) hat darauf hingewiesen, daß man die Raman-Frequenzen auch zur Identifizierung von Ölen und insbesondere als Hilfsmittel bei Konstitutionsermittlungen sowie z. B. auch zur Unterscheidung von Isomeren verwenden kann.

Für die refraktometrische Methode der Ölbestimmung in Samen werden nach einem Vorschlag von A. Jermakow[4]) je nach deren Fettgehalt 0,15 *g* (bei 30—50%) oder 0,3 *g* (bei 25—30%) der bei 85—90° getrockneten Samen zerkleinert und in einem auf 50—70° erwärmten Porzellanschälchen mit 0,5 ccm α-Monobromnaphthalin digeriert. 2 bis 3 Tropfen der Lösung werden in eine Capillare gesaugt und in ein Refraktometer übergeführt; in diesem wird der Brechungsindex bestimmt. Für die Ermittlung des Ölgehaltes in den Samen aus der Änderung des Brechungsindex werden in der Originalarbeit Zahlentafeln wiedergegeben.

Der Schnellbestimmung des Ölgehaltes von Leinsaat unter Verwendung von Benzin oder von Chlornaphthalin als Lösungs-

[1]) Journ. Chinese chem. Soc. **2**, 351 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2463 (1935). — [2]) Avhandl. Norske Vidensk. Akad. Oslo 1933, Nr. 3; durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3615 (1935). — [3]) Rev. Marques Parfum. Savonn. **14**, 145 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2810 (1936). — [4]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **11**, 282 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1996 (1936).

mittel und der nachfolgenden Messung des Refraktionsindex ist der Vorwurf der Ungenauigkeit[1]) gemacht worden, weil ein angenommener Lichtbrechungswert der Rechnung zugrunde gelegt werden muß. Diese Unsicherheit kann nach einem Vorschlag von F. Fritz[2]) unschwer beseitigt werden. Da das Leinöl sehr leicht aus dem Saatmehl ausfließt, wird die Probe in einer kleinen Stempelpresse ausgedrückt und daraufhin der Lichtbrechungswert bestimmt.

Für die Bewertung von Leinsaat haben W. F. Geddes und F. H. Lehberg[3]) Beziehungen zwischen dem Bushelgewicht, dem Tausendkorngewicht und dem Ölgehalt von Leinsaat geprüft. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse von 124 Proben wird darauf hingewiesen, daß das Bushelgewicht von nur geringem Wert, das Tausendkorngewicht dagegen etwas besser für die Ermittlung des Ölgehaltes einer Leinsaat ist. Auch das letztere ist aber noch nicht ausreichend für eine befriedigende Vorhersage des Ölgehaltes.

Für die Bestimmung der Ausscheidungen in Leinöl hat A. Afanassjew[4]) folgende Methode in Vorschlag gebracht. Zu 50 *ccm* Leinöl, die sich in einem 120 *ccm*-Zylinder befinden, gibt man 50 *ccm* Benzin (D 0,74) und 10—20 *ccm* einer gesättigten, mit 10 Vol.-% konz. Salzsäure angesäuerten Calciumchloridlösung hinzu. Nach Durchschütteln und 4stündigem Stehen bei 18° wird das Volumen der Zwischenschicht zwischen der wäßrigen und der Benzinphase durch Ablesen bestimmt.

Die Methode von J. O. Halverson und F. H. Smith[5]) zur Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamen und ihren Verarbeitungsprodukten haben M. Podolskaja und M. Sserga[6]) etwas modifiziert.

Für den Nachweis von Kienöl im Terpentinöl hat K. Höll[7]) an Stelle des bisherigen, unbefriedigende Ergebnisse liefernden Verfahrens folgende Methode vorgeschlagen. 8 *ccm* einer Mischung gleicher Teile frisch bereiteter 0,2%iger Kaliumferricyanid- und 0,08%iger Eisenchloridlösung werden mit 5—8 Tropfen des Öls $^1/_4$ Stde. lang geschüttelt. Bei Anwesenheit von 30—100% Kienöl erhält man sogleich eine leichte, in ihrer Farbtiefe schnell zunehmende und nach 2—5 Min. kräftige Blaufärbung der Grenzzone, die im Verlauf von 15 Min. tiefdunkelblau wird. Nach 30—60 Min. scheidet sich ein Niederschlag von Berliner Blau aus. Bei reinem, auch älterem und nicht zuvor destilliertem Terpentinöl bleibt die Grenzzone zunächst 2—3 Min. farblos, die zunächst gelbe Lösung wird nach 5—10 Min. gelbgrün, die Grenzzone färbt sich nur hellblau. Bei Kienölgehalten bis zu 30% werden Übergangserscheinungen zwischen den beiden beschriebenen Reaktionen erhalten. Einen guten Nachweis bildet

---

[1]) W. Leithe, Angew. Chem. **48**, 487 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **105**, 141 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **59**, 695 (1935). — [3]) Canad. Journ. Res. **14**, C. 45 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3768 (1936). — [4]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **11**, 209 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3995 (1935). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 383 (1935). — [6]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, 19 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 4036 (1934). — [7]) Deutsche Apotheker-Ztg. **50**, 748 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1216 (1935).

auch der Refraktionsindex; bei mehr als 56° besteht Verdacht auf Kienölgehalt.

Die Möglichkeit einer getrennten Bestimmung der Öl-, Linol- und Linolensäure nach H. P. Kaufmann[1]) hat E. Delvaux[2]) erörtert und gleichzeitig Ergebnisse von Untersuchungen über die Haltbarkeit von Rhodan in verschiedenen Lösungsmitteln sowie von alkoholischen Jodlösungen mitgeteilt. Ferner wurde die Wasserstoffaufnahme in Gegenwart eines Katalysators von Ölsäure- und Linolsäure-Methylester, von Linolsäure- und einer Mischung von Linolsäure- und Linolensäure-Äthylester geprüft. Nach einer teilweisen Abänderung der Rhodanmethode gelang es, Bestimmungen des Ölsäure- und Linolsäuregehaltes recht genau durchzuführen, für Linolensäure waren die Ergebnisse weniger befriedigend. Trotzdem löst die Methode von Kaufmann das Problem der genauen Bestimmung ungesättigter Säuren in Fetten noch nicht. In der Methode der katalytischen Hydrierung unter Druck wird dagegen von dem Verfasser eine wesentliche Verbesserung erblickt, da diese sich auf eine sorgfältige Messung der Änderung des Druckes oder des Volumens beschränkt.

Bestimmungen des Prozentgehaltes an Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure mittels der Rhodanzahl von H. P. Kaufmann in einigen typischen indischen Ölen, die Linolensäure enthalten, haben N. N. Godbole und A. M. Se[3]) durchgeführt. Einzelheiten über die Ergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Bei der Bestimmung der Hexabromidzahl von Ölen und Fetten nach der Einheitsmethode[4]) haben P. S. Varma, N. N. Godbole und G. M. Garde[5]) festgestellt, daß damit in tropischen Gegenden zu niedrige Werte gefunden werden. Das Gerät wurde daher dahingehend abgeändert, daß der Goochtiegel und der Vorstoß während des Waschens mit Äther durch Eis gekühlt werden. Daraufhin wurden einwandfreie Ergebnisse erhalten.

Für den Nachweis und die Schnellbestimmung des Kobalts in kobalthaltigen Ölen hat M. Procopio[6]) folgende einfache Methode angewendet. 4 *ccm* des Öls werden in einem schmalen verschließbaren Meßzylinder in 4 *ccm* Äther gelöst und anschließend mit 5 *ccm* einer 25%igen Lösung von Ammoniumrhodanid in 50%igem wäßrigem Aceton versetzt. Bei Anwesenheit von Kobalt bildet sich nach Schütteln zunächst eine grünliche Emulsion, worauf beim Stehenlassen die untere wäßrige Schicht eine Blaufärbung annimmt. Auf diese Weise können noch 0,02 *mg* Kobalt nachgewiesen werden; diese Methode eignet sich daher auch zur colorimetrischen quantitativen Kobaltbestimmung. Die Eigenfärbung des Öls ist auf das Ergebnis ohne Einfluß.

Die Bestimmung des Bleigehaltes von Ölen und Schmier-

[1]) Studien auf dem Fettgebiet (1935). — [2]) Journ. Pharm. Belg. **18**, 101, 131, 153 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3769 (1936). — [3]) Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. **33**, 7 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3238 (1936). — [4]) Wizöff, Einheitsmethoden 1930, S. 97. — [5]) Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. **32**, 456 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2240 (1936). — [6]) Annali Chim. Appl. **25**, 222 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1745 (1936).

stoffen hat H. Levin[1]) wie folgt durchgeführt. 2—10 *g* des Öls oder Schmiermittels werden 1 Stde. lang nach Zugabe von 15 *ccm* Eisessig und 30 *ccm* Benzol unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung werden 50 *ccm* Wasser zugegeben und die wäßrige Phase wird von der Benzollösung im Scheidetrichter getrennt. Die letztere wird mehrere Male mit je 50 *ccm* Wasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Lösungen werden vereinigt und filtriert; im Filtrat wird das als Acetat enthaltene Blei durch Zugabe einer 10%igen Kaliumchromatlösung als Bleichromat ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wird in einem Gooch-tiegel abfiltriert, ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Für die Umrechnung des erhaltenen Gewichts auf Bleioleat oder Bleinaphthenat wird dieses mit 2,381 bzw. mit 2,949 multipliziert.

Wenn eine getrennte Prüfung auf anorganische und organische Bleiverbindungen vorgenommen werden soll, wird die Ölprobe zunächst nur in Benzol durch Erhitzen zum Sieden gelöst, die Lösung filtriert und zu dem Filtrat der Eisessig zugegeben. Die weitere Versuchsdurchführung ist die gleiche wie oben angeführt.

Die Methode zur Beurteilung des Frischezustandes von fetten Ölen nach der colorimetrischen Methode von St. Korpáczy[2]) hat Alma Tomingas[3]) nachgeprüft. Das hierfür benötigte Reagens, symmetrisches Diphenylcarbazid, löst sich in salzsäurehaltigem Tetrachloräthan rot auf, es ist daher für absolute Reinheit des Lösungsmittels Sorge zu tragen. Als Vergleichsfärbungen werden zweckmäßig Lösungen von Bordeaux S oder von Tartrazin verwendet. Prüfungen von Olivenöl, Sesamöl und Ricinusöl ergaben, daß diese Methode gut zur graduellen Ermittlung des Frische- bzw. Ranzigkeitszustandes der Öle geeignet ist. Frische Oliven- und Sesamöle zeigten Reaktionen nicht unter 1,5° bzw. 1° (entsprechend Milligramm Farbstoff in 100 *g*), als unterste Grenze für ranziges Ricinusöl werden 4° angegeben. Bei farblosen und nur schwach gelblich gefärbten Fetten kann die Anwendung von Tartrazin in Fortfall kommen.

Für die direkte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Ölen hat M. E. Marks[4]) die von H. ter Meulen[5]) für die Sauerstoffbestimmung von organischen Stoffen ausgearbeitete Methode als anwendbar befunden. Die günstigste Reduktionstemperatur des Katalysators wurde zu 450° festgestellt.

Die Neigung von Ölen und von Fetten zur Oxydation hat C. H. Lea[6]) in folgender Weise bestimmt. Filtrierpapier von festgelegter Größe wird mit einer abgewogenen Menge des Öles getränkt; dann wird die Probe über eine bestimmte Zeitdauer (2—20 Stdn.) auf 100° erhitzt, daraufhin in 20 *ccm* eines Gemisches von Eisessig und Chloroform, dem gepulvertes Kaliumjodid zugegeben worden ist, gelöst und der Peroxyd-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 333 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 137 (1935). — [3]) Pharmacia **14**, 144 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 978 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 102 (1935). [5]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 209 (1936). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 388 T (1934).

gehalt der Probe in der üblichen Weise volumetrisch mit Thiosulfatlösung bestimmt.

Bei der Farbmessung von Ölen mit dem Lovibond-Tintometer können nach G. S. Fawcett[1]) insofern Schwierigkeiten eintreten, als in einzelnen Fällen die zwanzig Unterteilungen der gelben Farbskala nicht ausreichen. Wenn dies bei einer Probe eintritt, wird empfohlen, die Farbmessung in einem kleineren Gefäß durchzuführen, wodurch der Meßbereich erweitert wird.

Verschiedene Methoden zur Untersuchung von Öl- und Wachsemulsionen, wie von kosmetischen Präparaten, Insekticiden und Polierölen, haben F. M. Biffen und F. D. Snell[2]) zusammengestellt. Es wird auf die Originalarbeit verwiesen. H. Brückner.

---

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Franzbranntweinen gibt P. Menyhárth[3]) eine genaue Arbeitsvorschrift an. Dabei muß man gleichzeitig auch den Gehalt der Franzbranntweine an Essigestern bestimmen: dazu gibt man zu 20 *g* Franzbranntwein 0,5 n-Lauge im Überschuß und merkt sich deren Menge. Nach $^1/_4$ Stde. titriert man die Lauge mit 0,5 n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein zurück, kocht die Lösung aus und titriert heiß weiter bis auf Farblos. Die Mischung darf bei erneutem Aufkochen nicht mehr rot werden. Die aus dem festgestellten Essigestergehalt berechnete Menge Alkohol ist von dem bei der eigentlichen Alkoholbestimmung erhaltenen Wert abzuziehen. Zur eigentlichen Alkoholbestimmung neutralisiert man in einem 100 *ccm*-Kochkolben 20 *g* Franzbranntwein von etwa 50 Vol.-% Alkohol mit 20%iger Natronlauge gegen Lackmuspapier und setzt noch die Hälfte der verbrauchten Laugenmenge hinzu. Man läßt 1 Stde. lang kalt stehen, wobei der Essigester verseift wird, säuert dann mit 15%iger Salzsäure schwach an und schüttelt die Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit 5—6 *ccm* konz. Calciumchloridlösung und 5—6 *ccm* Pentan aus. Die untere Schicht gibt man in den ersten Kolben zurück, die obere in einen anderen und wiederholt die Ausschüttelung noch zweimal. Die vereinigten Pentanlösungen schüttelt man noch 2—3mal mit je 2 *ccm* der Calciumchloridlösung aus, die man zum Hauptteil der wäßrigen Lösung hinzufügt. Diese wäßrige Lösung wird alkalisch gemacht, dann destilliert man den Alkohol in einen 50 *ccm*-Meßkolben, füllt zur Marke auf und bestimmt den Alkohol im Destillat entweder pyknometrisch oder refraktometrisch. Bei diesen Verfahren soll der Verlust an Alkohol höchstens 1% betragen; vorhandenes Menthol kann man in den Pentananteilen bestimmen. W. Dehio.

[1]) Analyst **60**, 467 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 316 (1935). — [3]) Ber. ung. pharm. Ges. **11**, 231 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 81 (1935).

Untersuchungen über die Bildung von Molybdänblau.

Von

Rudolf Rinne.

Aus dem Laboratorium für Bodenkunde der forstlichen Forschungsanstalt zu Helsinki (Finnland).

[Eingegangen am 26. März 1938.]

Wer sich mit Molybdänblau beschäftigen will, sieht sich vor die Frage gestellt, welche Farbe denn eigentlich als am besten mit dem Begriff „Molybdänblau" übereinstimmend bezeichnet werden kann. Aus denselben Reagenzien (Ammoniummolybdat und Schwefelsäure miteinander gemischt und mit einem Reduktionsmittel versetzt) können ganz verschiedene Farben entstehen, und zwar Gelb, Grün, Blau und Rot (wenn auch kein reines Rot), je nach den Bedingungen. Zwischen Gelb und Grün und besonders zwischen Grün und Blau gibt es eine Menge Übergangsfarben, die sich nach dem Ostwaldschen Farbkreis bestimmen ließen. Welche Stelle in diesem Farbkreis kommt aber nun dem eigentlichen „Molybdänblau" zu? Die Farbe gilt ja bei einer definierten chemischen Verbindung als etwas für ihre Charakteristik Wesentliches. Die Bezeichnungen der Farben in dieser Arbeit konnten aber nur subjektiv ausfallen.

Wenn man die Art des Reduktionsmittels und die zugegebene Menge als mitbestimmende Faktoren ganz aus dem Spiel läßt, das heißt, wenn man beispielsweise nur eine bestimmte Lösung von Stannochlorid immer in der gleichen Menge verwendet, so hängt bei der Bildung von Molybdänblau alles vom Mengenverhältnis zwischen Säure und Ammoniummolybdat und seiner Konzentration im Reaktionsgemisch ab. Hier soll nun der Versuch gemacht werden, eine Vorstellung von den quantitativen Verhältnissen zwischen Ammoniummolybdat und Säure, die bei gegebener Konzentration des Molybdats für die Bildung von Molybdänblau bestimmend sind, zu geben.

Für verdünnte Lösungen und speziell für das Phosphormolybdat sind die quantitativen Verhältnisse von Säure und Molybdat, die für das Zustandekommen der Blaufärbung maßgebend sind, von J. Tischer[1]) untersucht worden. Über die Bildung von Molybdänblau berichtet ferner F. P. Treadwell[2]) folgendes: „Verdampft man eine Spur Molybdän-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 192 (1933). — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 14. Aufl., I, S. 531, 532 (1930).

verbindung mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure in einer Porzellanschale fast bis zur Trockne und läßt erkalten, so färbt sich die erstarrende Masse intensiv blau.“ Weiter heißt es: „Versetzt man eine mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerte Molybdatlösung mit Zink, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich braun.“

Zur groben Orientierung mögen nun folgende Versuche dienen, bei denen die Bildung von Molybdänblau, angefangen mit einer stark sauren Lösung des Molybdats und bei zunehmender Verdünnung mit Wasser untersucht worden ist. Die hierzu benutzte, häufig zur Phosphorsäurebestimmung (nach der Molybdänblaumethode) dienende Molybdatlösung war durch Mischen einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure hergestellt worden.

I. Versuchsreihe.

Nr.	Ammonium-molybdat-Lösung *ccm*	Wasser *ccm*	Acidität	Reduktions-mittel	Färbung
1	10	—	18,7 n	Zink	sofort tiefe Blaufärbung
2	5	5	9,65 n	„	schwache Blaufärbung
3	2,5	7,5	4,85 n	„	keine
4	2	—	18,7 n	$SnCl_2$ 1%ige Lösung	starke Blaufärbung
5	1	1	9,65 n	„	schwache Blaufärbuug
6	1	3	4,85 n	„	keine

Acidität bezeichnet in dieser Tabelle den Säuregehalt der Mischung — ausgedrückt durch Normalität — und hat bei allen folgenden Versuchen die gleiche Bedeutung. Als Reduktionsmittel wurde von hier ab überall 1 Tropfen 1%iger Stannochloridlösung mit 6% Salzsäure angewendet.

Bei diesen Versuchen ist bei zunehmender Verdünnung zugleich die Konzentration des Molybdats im Gesamtvolumen der Flüssigkeit gesunken.

Um die Verhältnisse bei gleichbleibender Acidität und zu- oder abnehmendem Gehalt an Molybdat kennen zu lernen, wurde die Versuchsreihe II (S. 243) durchgeführt, bei der dasselbe Molybdatreagens mit Schwefelsäure gleicher Acidität, d. h. 18,7 n, in verschiedenen Verhältnissen zu 5 *ccm* Volumen gemischt wurde.

Bis Nr. 5 ist es eine sehr schöne Farbskala, deren Stufen infolge der Verschiedenheit der Färbungen leicht zu unterscheiden sind. Von Nr. 5 an beginnt das reine Blau, wobei die Stufen, gegen eine Lampe gesehen, noch gut zu unterscheiden sind.

II. Versuchsreihe mit der Acidität 18,7 n.

Nr.	Ammoninm-molybdat-Lösung *ccm*	Schwefelsäure (18,7 n) *ccm*	Färbung
1	0,2	4,8	gelb
2	0,5	4,5	laubgrün
3	1,0	4,0	dunkleres Laubgrün
4	1,5	3,5	" seegrün
5	2,0	3,0	eisblau
6	2,5	2,5	Ultramarin
7	3,0	2,0	„
8	3,5	1,5	„
9	4,0	1,0	„
10	5,0	—	„

Die Farben verschwinden im Laufe einer Stunde bis auf Gelb und Grün. Die Färbung entsteht noch bei recht bedeutender Erhöhung der Acidität, aber bei Zusatz von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zu 5 *ccm* des Molybdatreagenses verschwindet sie schon in einer halben Stunde und weitere Erhöhung der Acidität läßt keine Färbung mehr entstehen.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde das Molybdatreagens mit einer ebenfalls 5%igen wäßrigen Ammoniummolybdatlösung zu gleichen Teilen, die Schwefelsäure aus Tabelle II mit Wasser, ebenfalls zu gleichen Teilen, gemischt. Der Molybdatgehalt blieb also unverändert 5%, die Acidität von Reagens und Schwefelsäure zeigt aber nun eine Normalität von 9,65.

III. Versuchsreihe mit der Acidität 9,65 n.

Nr.	Ammonium-molybdat-Lösung *ccm*	Schwefelsäure (9,65 n) *ccm*	Färbung
1	0,2	4,8	sehr schwach gelb
2	0,5	4,5	noch schwächer
3	1,0	4,0	kaum gelblich
4	1,5	3,5	ein Spur grünlich
5	2,0	3,0	ganz schwach bläulich
6	2,5	2,5	etwas stärker bläulich
7	3,0	2,0	ein wenig stärker als Nr. 6
8	3,5	1,5	deutlich stärker als Nr. 7
9	4,0	1,0	deutlich stärker als Nr. 8
10	5,0	—	bedeutend stärkeres Blau

Die Farbskala weist zwar noch dieselben Farben, aber schon in starker Abschwächung auf; auch hier zeigt sich Blau erst bei Nr. 5. In Versuchsreihe IV besteht das Molybdänreagens aus einer Mischung des ursprünglichen Reagenses mit 5%iger wäßriger Molybdatlösung im Verhältnis 1:3.

IV. Versuchsreihe mit der Acidität 4,85 n.

Nr.	Ammonium-molybdat-Lösung *ccm*	Schwefelsäure (4,85 n) *ccm*	Färbung
1	0,2	4,8	
2	0,5	4,5	zuerst eine Spur gelblich,
3	1,0	4,0	dann ganz farblos
4	1,5	3,5	
5	2,0	3,0	
6	2,5	2,5	kaum eine Spur grünlich
7	3,0	2,0	„ „ „ „
8	3,5	1,5	ganz schwach
9	4,0	1,0	grünlich
10	5,0	—	„

Die Färbungen sind kaum mehr zu erkennen und Blaufärbung tritt überhaupt nicht mehr auf.

Vergleicht man die Versuchsreihen II, III und IV miteinander, so ist zu bemerken, daß bei den Tabellen II und III eine Blaufärbung bei Nr. 5 beginnt, die bis Nr. 10 an Intensität zunimmt; bei Tabelle III ist dies jedoch nur bei sehr starker Abschwächung der Färbung zu beobachten. Die Blaufärbung tritt erst ein, wenn der Gehalt an Molybdat in der Mischung bis zu 2% gestiegen ist; sie nimmt dann proportional der Zunahme des Molybdats zu. Bei Tabelle IV zeigen Nr. 1—5 nur eine kaum bemerkbare gelbliche Färbung, von Nr. 6—9 ist die Farbe eine Spur grünlich und ein blauer Farbton tritt überhaupt nicht auf. Die Abstufungen der Acidität sind mit sehr großen Intervallen gewählt; bei III liegt eine Verdünnung der ursprünglichen Acidität auf das Doppelte, bei IV auf das Vierfache vor. Man muß sich daher bei in kleinen Intervallen stetig zunehmender Verdünnung auch eine allmähliche Abnahme der Färbung vorstellen. Das zeigt auch eine von uns nicht aufgeführte Tabelle, die zwischen den Tabellen II und III ihren Platz hätte, mit der Verdünnung auf das $1\frac{1}{2}$fache Volumen. Bei Tabelle IV ist der Grad der Verdünnung, bei dem überhaupt keine Färbung mehr zustande kommt, eigentlich schon erreicht. Es wurde nun weiter verdünnt, wobei wäßrige 5%ige Molybdatlösung zur Verdünnung des Molybdänreagenses aus Tabelle IV diente, der Gehalt an Molybdat in der Mischung also konstant auf 5% gehalten wurde. Das Volumen der Mischung betrug 10 *ccm*.

V. Versuchsreihe mit der Acidität 4,40 — 1,22 n.

Nr.	Molybdat-Reagens *ccm*	Wäßrige Molybdat-Lösung 5%ig *ccm*	Acidität	Färbung
1	9	1	4,40 n	gar keine
2	8	2	3,91 n	
3	7	3	3,42 n	eine Spur gelblich
4	6	4	2,93 n	eine Spur grünlich
5	5	5	2,44 n	schwaches Grünblau
6	4	6	1,95 n	grünblau etwas stärker
7	3,65	6,35	1,87 n	mittel starkes Blau
8	3,3	6,7	1,61 n	starkes Blau
9	2,5	7,5	1,22 n	sehr dunkel blau

Nr. 1—3 schließen sich als Fortsetzung an Tabelle IV an, indem hier noch gar keine Färbung entsteht. Dann fangen grünliche Farbtöne an, die allmählich in Blau übergehen. Die Färbung nähert sich wieder einem Maximum bei Nr. 9 mit der Acidität 1,22 n. Bei Nr. 7, 8 und 10 (wo die Acidität am geringsten war, und zwar 1,87—1,22 n) zeigten sich am nächsten Tage Ausflockungen des blauen Farbstoffs. Da die sehr starken, oft mit Trübungen verbundenen Färbungen sowohl die Beurteilung des Farbtons als auch das Vergleichen der Farbintensität sehr erschwerten, wurde der Molybdatgehalt des Reagenses zuerst auf 2,5% herabgesetzt; da auch in diesem Fall Trübungen und Ausflockungen als störende Erscheinungen nicht ausblieben, wurden die nächsten Versuche mit dem konstanten Gehalt von 1,25% Ammoniummolybdat gemacht. Die Verdünnung fand daher erst bei der Mischung von 5 *ccm* einer wäßrigen 2,5%igen Ammoniummolybdatlösung mit Schwefelsäure und Wasser bis zum Volumen von 10 *ccm* Lösung statt, das zur Untersuchung diente.

Tab. VI (S. 246) gibt ein klares Bild von den Beziehungen zwischen Acidität und Blaufärbung. Von Nr. 4—7 nimmt die Farbintensität in verstärktem Maße zu, bei Nr. 8 und 9 ist das Maximum, dann folgt noch Nr. 10, wo die Farbintensität etwa zwischen Nr. 3 und 4 steht. Nach Überschreitung des Maximums findet also ein sehr unvermitteltes Fallen der Farbintensität statt. Die Tabelle ist stark gekürzt worden; sie enthielt ursprünglich die feineren Abstufungen der Acidität von 0,59 n bis 1,33 n, aber ihre vollständige Bekanntgabe hätte nur mehr Raum beansprucht und kein anderes Bild ergeben. Nach dem sehr raschen Verschwinden der blauen Farbe erscheint eine sehr lange Reihe von Abstufungen der Färbung in blassem Grün bis Farblos. Die Beobachtung der Färbungen geschah nur hier nach 30 Min. Leider war eine graphische Darstellung mit der Farbintensität als Ordinate und der Säurenormalität

als Abszisse wegen der in ganz verschiedenen Zeiten erfolgenden Veränderungen, der Verschiedenheit der Farbtöne und der bei besonders starken Färbungen auftretenden Undurchsichtigkeit ausgeschlossen; auch fehlte es an einer Dauerfarbskala zum Vergleichen.

VI. Versuchsreihe.

Nr.	Wäßrige Ammoniummolybdat-Lösung von 2,5 % *ccm*	Schwefelsäure (2,97 n) *ccm*	Wasser bis zum Volumen	Acidität der Mischung	Färbung
1	5	—	von 10 *ccm* der Mischung	0	farblos
2	„	0,05	„	0,01 n	hellblau
3	„	0,10	„	0,03 n	dunkler
4	„	0,20	„	0,06 n	deutlich dunkler
5	„	0,30	„	0,09 n	von Nr. 4 wenig
6	„	0,40	„	0,11 n	verschieden
7	„	0,50	„	0,15 n	deutlich dunkler
8	„	0,75	„	0,22 n	tiefes Ultramarin
9	„	1,00	„	0,30 n	ebenso
10	„	2,00	„	0,59 n	etwas dunkler als Nr. 3
11	„	3,00	„	0,89 n	hellblau, heller als Nr. 2
12	„	3.50	„	1,03 n	schwaches Seegrün
13	„	4,00	„	1,18 n	nur eine Spur von
14	„	4,50	„	1,33 n	Färbung

Bei verdünnten Lösungen wären die Verhältnisse in dieser Beziehung günstiger gewesen. Dennoch hoffe ich, daß die Rolle, die die Säure bei der Bildung des Molybdänblau spielt, grade durch die Versuche mit konzentrierteren Lösungen des Ammoniummolybdats, zu denen man auch die letzte mit 1,25% Molybdat rechnen kann, besonders gut zur Anschauung kommt.

Zusammenfassung.

Die Tatsache, daß die Bildung von Molybdänblau auf einem bestimmten Verhältnis der Acidität zu der Menge des vorhandenen Molybdats beruht, ist nichts Neues; an einer Darstellung mit Zahlenangaben, die eine klare Vorstellung von diesem Verhältnis geben könnte, hat es aber gefehlt.

Die schon erwähnte Abhandlung von J. Tischer[1]) enthält Untersuchungen, die sich speziell auf die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung beziehen und daher nur ein kleines Gebiet umfassen. Es handelt sich dabei um verdünnte Lösungen und es ist hauptsächlich von

[1]) a. a. O.

der farbvermindernden Wirkung verschiedener Säuren und ihrer Salze auf das bei der Reduktion entstehende Phosphormolybdänblau die Rede. Es ließen sich viele Beispiele für chemische Reaktionen anführen, die in saurer Lösung vor sich gehen und bei denen es auf das Einhalten einer zwischen gewissen Grenzen liegenden Acidität ankommt. Die Bedingungen, die dabei für die Bildung von Molybdänblau gelten, erinnern aber schon in sehr hohem Grade an die Bedingungen, die für das Zustandekommen einer Reaktion zweier Stoffe maßgebend sind, bei der eine neue chemische Verbindung entstehen soll. Es handelt sich auch hier um einen Gleichgewichtszustand zweier Stoffe, der, wenn man sich das Molybdänblau als reine und nicht als Mischfarbe vorstellt, innerhalb enger Grenzen besteht; dabei findet ja zwischen Molybdat und Säure keine chemische Reaktion statt. Daß Säure überhaupt zur Bildung von Molybdänblau nötig ist und nicht nur benötigt wird, um die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänblaumethode möglich zu machen, ist ja schon von Treadwell[1]) gesagt worden.

Wenn man in den Versuchstabellen von IV bis II aufwärts gehend die unter Nr. 10 stehenden Versuche vergleicht, zeigt sich deutlich, wie die Schwefelsäure (hier bei der Konzentration von 5% Molybdat) auf die Bildung des Blaus fördernd wirkt. Das geht so lange, bis das für diese Konzentration des Molybdats erforderliche Maximum erreicht ist: danach tritt bei weiterer Steigerung der Acidität die farbvermindernde Wirkung der Säure ein, die die Reaktion schließlich vollständig zum Stillstand bringt. Die letzte Tabelle zeigt in einem Bild diesen ganzen Verlauf. Das in dieser Tabelle so gut erkennbare, nach dem Maximum der Farbintensität so plötzlich eintretende starke Sinken derselben und das rasche Verschwinden der Blaufärbung ist eine allgemeine Erscheinung, die bei verdünnten Lösungen nur ohne Übergänge zur Farblosigkeit führt. Die Versuche mit den konzentrierten Lösungen boten besonderes Interesse durch den Reichtum an Farben, wobei ihre Reihenfolge beim Ansteigen der Acidität bis zum Maximum an Farbintensität und beim Überschreiten der zugehörigen Aciditätsgrenze — nur in umgekehrter Ordnung und mit der schon erwähnten unvermittelt starken Abschwächung der Färbungen — bis zur Farblosigkeit dieselbe ist.

Ob das Molybdänblau wirklich als eine chemische Verbindung aufzufassen ist, erscheint mir bei dem außerordentlich labilen Zustand dieses Farbstoffs und nach den bei den Versuchen gemachten Beobachtungen fraglich, obwohl es eine chemische Formel dafür gibt. Eine Erklärung der interessanten Erscheinungen, die das Molybdänblau bietet, muß den Kolloidchemikern überlassen bleiben.

[1]) a. a. O. S. 531.

Über die argentometrische Arsenbestimmung.

Von

Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Königlicher Oberchemiker István Szanyi.)

[Eingegangen am 28. März 1938.]

Diese vorzügliche Methode hat trotz ihrer Vorteile bisher noch nicht die rechte Verbreitung gefunden. Sie ist nur wenig bekannt, weil die meisten analytischen Lehrbücher sie nicht erwähnen.

Das Arsen kann mit Silber entweder direkt als Silberarsenat gravimetrisch bestimmt werden oder auf indirektem Wege, indem man das an AsO_4''' gebundene Silber bestimmt. Im letzten Fall kann die dem vorhandenen Arsen äquivalente Menge Silber maßanalytisch nach Volhard und gewichtsanalytisch als Halogensilber bestimmt werden. Da im Silberarsenat mit einem Atom Arsen drei Atome Silber verbunden sind, gestalten sich die Umrechnungsfaktoren sehr günstig. Es kann also leicht eine hohe Genauigkeit erzielt werden.

Um mich von der Genauigkeit der Methode zu überzeugen, führte ich einige Bestimmungen mit reinen Dinatriumhydroarsenat-Lösungen durch.

Als Fällungsvorschrift benutzte ich mit kleinen Abänderungen das von J. F. Bennett jr.[1]) stammende und von W. Eschweiler und W. Röhrs[2]) erprobte Verfahren, wobei das Arsen aus schwach essigsaurer Lösung gefällt wird. Die Arbeitsvorschrift, die ich bei meinen Versuchen befolgt habe, lautet:

Man versetzt die Arsensäurelösung, die höchstens 0,1 *g* Arsen und etwa 2 *g* Ammoniumnitrat enthält, mit 1 Tropfen Methylorangelösung (1:1000) und tropfenweise mit 10%igem Ammoniak, bis eben Gelbfärbung eintritt. Sodann gibt man 1—2 Tropfen n-Salpetersäure bis zur eben auftretenden Rosafärbung zu und versetzt die Lösung mit 10 *ccm* 10%iger Ammoniumacetatlösung. Die Rosafarbe des Indikators schlägt jetzt in Gelb um. Die etwa 50 *ccm* betragende, bis nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird unter stetem Umrühren mit einer 6,8%igen Silbernitratlösung mit Hilfe einer Meßpipette tropfenweise versetzt (10 *ccm* dieser Lösung fällen 0,1 *g* As). Bei vollständiger Fällung ballt sich der Niederschlag gleich zusammen und setzt sich bald zu Boden. Nach vollständigem Erkalten gießt man die klare Flüssigkeit durch einen Jenaer Glasfilter-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 431 (1899); vgl. diese Ztschrft. **39**, 713 (1900). — [2]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **81**, 91 (1930).

tiegel (1 G 4) und dekantiert je nach der Niederschlagsmenge 2—4mal mit je 5 *ccm* kaltem Wasser, wobei der Niederschlag immer gut aufgerührt wird. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig (etwa 30—40 *ccm*) Wasser in den Tiegel gebracht, wobei die einzelnen Anteile des Spülwassers immer fast ganz abgesaugt werden. Die letzten Reste Wasser werden aus dem scharf abgesaugten Tiegelinhalt durch Aufbringen von 2—3mal je 5 *ccm* 96%igem Alkohol bis auf Spuren verdrängt. Der Niederschlag wird zur Verkürzung der Trocknungsdauer noch 2—3mal mit je 5 *ccm* Äther gewaschen. Getrocknet wird 1 Stde. lang bei 170—180°. Die Gewichtskonstanz ist auf diese Weise sicher erreicht, so daß eine Prüfung überflüssig ist. Umrechnungsfaktor: $\frac{As}{Ag_3AsO_4} = 0{,}1624$.

Eschweiler und Röhrs geben die Konzentration der Silbernitratlösung nicht an. Ich halte es für zweckmäßig, eine 6,8%ige Lösung — von der 10 *ccm* 0,1 *g* Arsen fällen — anzuwenden, weil so bei ungefährer Kenntnis der vorhandenen Arsenmenge die zur Fällung ungefähr nötige Menge der Reagenslösung sich leicht berechnen läßt.

Die genannten Autoren glühen bei der direkten Bestimmung den im Filtertiegel gesammelten Niederschlag im elektrischen Ofen bei etwa 500°. Sie haben festgestellt, daß die Gewichtskonstanz auch bei 170° binnen 2—3 Stdn. erreichbar ist.

G. P. Baxter und F. B. Coffin[1]) haben jedoch gefunden, daß das Silberarsenat das Wasser nur bei beginnender Glut vollständig abgibt. Nach meinen Versuchen läßt sich die Gewichtskonstanz nach 1 Stde. sicher erreichen, wenn der Niederschlag schließlich mit etwas Alkohol und Äther gewaschen wird (vgl. weiter unten Tabelle I, S. 250).

Eine direkte Bestimmung ist nicht unmittelbar durchführbar, wenn Substanz oder Reagenzien chlorhaltig sind. In solchen Fällen verfährt man wie folgt:

Die klare Lösung gießt man durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag nur durch Dekantation. Man dekantiert 3—4mal mit je 10 *ccm* kaltem Wasser, die man aus einer Pipette zugibt. (Die Auslaufspitze der Pipette wird dicht an der Becherglaswandung ringsherum geführt.) Dann stellt man unter den Trichter eine 200—300 *ccm* fassende Glasstöpselflasche (sehr praktisch sind hier die sogenannten „Jodzahlkölbchen", Erlenmeyerkölbchen mit eingeschliffenem Stöpsel) und löst die auf dem Filter befindlichen Niederschlagsteilchen in wenig warmer n-Salpetersäure. Der Hauptteil des Niederschlags wird im Becherglas ebenfalls in warmer n-Salpetersäure gelöst und die klare Lösung durch das Filter gegossen. Becherglas und Filter werden schließlich gut ausge-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 48, 726 (1909).

waschen; das Silber wird in der 60—70 *ccm* betragenden Lösung nach Zugabe von 3 *ccm* gesättigter Ferriammoniumsulfatlösung mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung titriert. Die Rhodanidlösung läßt man bis zur eben auftretenden schwachen Rosafärbung zufließen. Nun verschließt man die Flasche und schüttelt kräftig durch. Verschwindet die Rosafärbung, so gibt man die Rhodanidlösung tropfenweise weiter hinzu, bis die Rosafärbung nach kräftigem Schütteln beständig bleibt. 1 *ccm* 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung zeigt 0,002499 *g* Arsen an.

Bei der indirekten gravimetrischen Bestimmung filtriert und dekantiert man wie oben angegeben, nur stellt man nachher unter den Trichter das Fällungsgefäß und läßt die warme n-Salpetersäure das Filter passierend in das Becherglas fließen. Nach Auswaschen des Filters fällt man das Silber aus der etwa 100 *ccm* betragenden, bis zum Sieden erhitzten Lösung mit n-Salzsäure. (Eine 0,1 *g* Arsen entsprechende Silbermenge wird durch 4,0 *ccm* n-Salzsäure gefällt.) Das Silberchlorid wird in üblicher Weise zur Wägung gebracht. Umrechnungsfaktor: $\frac{As}{3\,AgCl} = 0{,}1743$.

Ich führte meine Versuche an Lösungen von reinem Dinatriumhydroarsenat durch. Der Arsengehalt des Salzes $Na_2HAsO_4 . 7\,H_2O$ ergab sich als Mittel von sechs Bestimmungen zu 24,02%, kam also dem theoretischen Wert gleich.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II und III zusammengefaßt.

Tabelle I.

Gravimetrische Bestimmung des Arsens als Ag_3AsO_4.

	1	2	3	4
g Ag_3AsO_4 nach 1 Stde. bei 170—180°:	0,1625	0,2992	0,2975	0,5954
„ „ „ 2 Stdn. „ „ „ :	0,1626	0,2992	0,2975	0,5954
„ „ „ 3 „ „ „ „ :	0,1627	0,2992	0,2975	0,5956

Nr.	Gewogen Ag_3AsO_4 *g*	Gefunden As *g*	Berechnet As *g*	Differenz *mg*
1	0,1625	0,0263	0,0261	+ 0,2
2	0,2992	0,0485	0,0484	+ 0,1
3	0,2975	0,0482	0,0484	− 0,2
4	0,5954	0,0965	0,0968	− 0,3

Wie aus meinen Analysenergebnissen hervorgeht, läßt sich mit dieser Methode eine hohe Genauigkeit erzielen.

Die Verläßlichkeit der Fällungsvorschrift von Bennett, bzw. von Eschweiler und Röhrs kann also vollauf bestätigt werden.

Tabelle II.

Maßanalytische Bestimmung des Arsens. Die dem vorhandenen Arsenat-Ion äquivalente Menge Silber wurde mit 0,1 n-NH_4CNS-Lösung titriert.

Nr.	0,1 n-NH_4CNS-Lösung	Gefunden As	Berechnet As	Differenz
	ccm	*g*	*g*	*mg*
1	4,59	0,0115	0,0115	± 0,0
2	4,61	0,0115	0,0115	± 0,0
3	4,61	0,0115	0,0115	± 0,0
4	4,56	0,0114	0,0115	− 0,1
5	10,40	0,0260	0,0261	− 0,1
6	10,43	0,0261	0,0261	± 0,0
7	10,38	0,0259	0,0261	− 0,2
8	13,55	0,0338	0,0339	− 0,1
9	13,54	0,0338	0,0339	− 0,1
10	13,46	0,0336	0,0339	− 0,3
11	35,89	0,0897	0,0897	± 0,0
12	35,95	0,0898	0,0897	+ 0,1
13	35,78	0,0894	0,0897	− 0,3
14	36,28	0,0907	0,0909	− 0,2

Tabelle III.

Gewichtsanalytische Bestimmungen des Arsens. Die dem vorhandenen Arsenat-Ion äquivalente Menge Silber wurde als Silberchlorid bestimmt.

Nr.	Gewogen AgCl	Gefunden As	Berechnet As	Differenz
	g	*g*	*g*	*mg*
1	0,5205	0,0907	0,0909	− 0,2
2	0,5217	0,0909	0,0909	± 0,0
3	0,5208	0,0908	0,0909	− 0,1
4	0,5157	0,0899	0,0897	+ 0,2
5	0,5162	0,0900	0,0897	+ 0,3

Die Prüfung der Silbermethode in verschiedenen Spezialfällen wird meine nächste Aufgabe sein.

Die Titration der Alkalien in Trinkwässern.

Von

Dr. J. F. Reith und Apollonia Looyen.

Aus dem „Rijks Instituut voor de Volksgezondheid" in Utrecht
(Direktor: Dr. W. Aeg. Timmerman.)

[Eingegangen am 29. März 1938.]

I. Das Prinzip der titrimetrischen Alkalibestimmung in Trinkwässern.

Man bestimmt den gesamten Kalium- und Natriumgehalt der natürlichen Wässer fast immer gewichtsanalytisch, und zwar indem man diese zwei Bestandteile als Sulfate zur Wägung bringt. Dieses Verfahren ist nicht sehr zweckdienlich, weil man die Gesamtalkalimenge in der unrichtigen Annahme berechnet, daß die gewogenen Sulfate nur Natriumsulfat (M = 142) und kein Kaliumsulfat (M = 174) enthalten. Der dadurch bedingte Fehler kann recht beträchtlich sein. Wenn man z. B. ein Gemisch von 20 Äquivalenten $K^{\cdot}$ + 80 Äquivalenten $Na^{\cdot}$ bestimmt, so findet man theoretisch durch die Gewichtsanalyse $104^1/_2$ Äquivalente „Natrium".

Enthalten die natürlichen Wässer tatsächlich so viel Kalium, daß solche großen Fehler zu befürchten sind? Obgleich uns nur wenige Daten zur Verfügung stehen, müssen wir diese Frage bejahend beantworten. A. Hebebrand[1]) und J. König[2]) haben über relativ hohe Kaliumgehalte in Trinkwässern berichtet, die bisweilen den Natriumgehalten annähernd gleichkamen. In holländischen Leitungswässern fanden wir das Verhältnis *mg* $K^{\cdot}$ je *l* : *mg* $Na^{\cdot}$ je *l* wie nachstehend:

Brunnenwässer:	Alphen a. d. Rijn . .	3,3 : 55,0
	Barendrecht	1,7 : 85,5
	Urk	10,4 : 234,0
	Mijn Maurits	2,6 : 33,2
	Bodegraven	5,8 : 18,1
	Deventer	2,4 : 36,9
Flußwässer:	Nieuw-Lekkerland .	3,0 : 26,3
	Krimpen	1,8 : 24,6

Das Verhältnis K:Na ist im Bodegravenschen Trinkwasser 13:87; d. h. durch die Gewichtsanalyse findet man eine um 3% zu hohe Äquivalentzahl für die Gesamtalkalien.

Außer diesem prinzipiellen Bedenken zeigt das Verfahren auch praktische Unvollkommenheiten. Es ist umständlich, vor allem dadurch, daß nach beendeter Wägung der Sulfate noch die Bestimmung ihres

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 7, 363 (1904). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 8, 72 (1904).

unlöslichen Anteils unerläßlich ist (insgesamt 4 Wägungen). Auch wird das Volumen der Niederschläge in den Meßkolben vernachlässigt.

Es ist also nicht erstaunlich, daß verschiedene Analytiker ein titrimetrisches Alkalibestimmungsverfahren zu entwerfen versucht haben. H. Kionka[1]) berichtet über eine, ihm von Wagner in Salzbrunn persönlich mitgeteilte Methode, die sich auf die Umwandlung der Alkalien in ihre Carbonate stützt; letztere werden mit Salzsäure titriert. Dieses Prinzip wurde von einigen anderen Analytikern befolgt. J. Tillmans und E. Neu[2]) haben die folgende Arbeitsweise vorgeschlagen:

Das Trinkwasser wird mit Schwefelsäure abgeraucht, damit nur SO_4'' als Anion zugegen ist und die organischen Bestandteile verkohlen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit überschüssiger Baritlösung gekocht; es werden $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ usw. niedergeschlagen und die Lösung enthält nur NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$. Flüssigkeit und Niederschlag werden in einem Meßkolben auf 250 *ccm* aufgefüllt. Man filtriert, gibt zu 200 *ccm* des Filtrats einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung hinzu und leitet CO_2 bis zur Entfärbung ein (Bildung der Bicarbonate). Die Flüssigkeit wird darauf bis zu Rotfärbung gekocht (Bildung von $BaCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3). Während des Kochens werden 20 *ccm* Natriumcarbonatlösung zugesetzt, damit die Carbonate der Erdalkalien sich vollständig abscheiden. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 0,1 n-Salzsäure auf Methylorange titriert.

K. L. Maljaroff[3]) verfährt ungefähr wie oben beschrieben, entfernt aber den Baritüberschuß mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak, deren Überschuß wieder durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes entfernt werden muß.

E. Saz[4]) hat eine Natriumhydroxyd-Okklusion im Bariumcarbonat nachgewiesen und empfiehlt, schon vor der Filtration bis nahe zum Endpunkt zu titrieren und nach dem Filtrieren diese Titration zu beenden.

Nach dem einfachen Verfahren von Tillmans und Neu haben wir zahlreiche Natriumbestimmungen in bekannten Natriumchloridmengen und in Leitungswässern von bekanntem Alkaligehalt ausgeführt. Die Ergebnisse waren unbefriedigend; wir entschlossen uns daher zu einer systematischen Untersuchung der Fehlerquellen des im Prinzip doch so richtigen titrimetrischen Verfahrens. Die Ergebnisse dieser Unter-

[1]) Untersuchung und Wertbestimmung von Mineralwässern und Mineralquellen. Sonderheft 252 aus E. Abderhaldens Handbuch der biol. Arbeitsmethoden IV, Band 8, S. 1999 (1928). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 593 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 225 (1933). E. Neu, Dissertation, Frankfurt a. M. (1931). — [3]) Mikrochemie **8**, 63 (1930); vgl. diese Ztschrft. **87**, 41 (1932). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **11**, 289 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 192 (1930).

suchung sind die zwei nachstehenden neuen Arbeitsvorschriften I und II, in denen das Wagnersche Prinzip beibehalten, die praktische Ausführung aber ganz abgeändert worden ist. Die Vorschrift II wurde zuerst in unserer Praxis verwendet. Es zeigte sich aber später die Möglichkeit, den vorgeschriebenen Natriumcarbonatzusatz zu umgehen, und wir arbeiten seitdem nach der verbesserten Vorschrift I. Trotzdem teilen wir die Vorschrift II hier mit, weil sie für die kleineren Natriummengen (0,5 bis 5,0 *mg* Na) einen gewissen Wert besitzt.

II. Zwei neue Arbeitsvorschriften für die Titration der Alkalien.

Erforderliche Lösungen und Hilfsmittel.

Kohlensäurearmes (ausgekochtes) destilliertes Wasser. Gesättigte Baritlauge: 170 *g* Bariumhydroxyd p. a. Merck werden mit 2 *l* heißem Wasser behandelt; die Lösung läßt man in der Flasche ruhig stehen. Natriumstandardlösung, die in 1 *ccm* 2,00 *mg* Na enthält: Man löst 5,085 *g* Natriumchlorid p. a. Merck in Wasser zu 1 *l* auf. 0,1 n-Natriumcarbonatlösung. 0,05 n-Salzsäure.

Mischindikator: 4 Teile $1^0/_{00}$ige alkoholische Bromkresolgrünlösung, 1 Teil $1^0/_{00}$ige alkoholische Dimethylgelblösung und 10 Teile Alkohol. Dieser Mischindikator ist von K. Höppner[1]) vorgeschlagen worden; wir bevorzugen ihn im p_H-Gebiet 4 bis 5 vor Methylorange. Der Farbenumschlag Blau-Grün-Gelb ist angenehm, weil das Bromkresolgrün als ein „Vorindikator" warnend tätig ist. Die Farbenunterschiede sind scharf, und zwar auch bei künstlichem Licht.

Vergleichslösungen: In drei Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* bringt man 250 *ccm* Pufferlösung vom p_H-Wert 4,40 bzw. 4,50 und 4,60 und 1 *ccm* Mischindikator und ein wenig Thymol. Die Farben bleiben in verschlossenen Kolben mindestens einen Monat unverändert. Vollkommen haltbar sind die nachstehenden künstlichen Standardlösungen von genau denselben Farben:

	1%ige Kaliumbichromatlösung *ccm*	2,5%ige Kupfersulfatlösung *ccm*	Wasser *ccm*
für $p_H = 4{,}40$	0,35	1,0	bis auf 250
für $p_H = 4{,}50$	0,35	8,0	„
für $p_H = 4{,}60$	0,35	15,0	„

Prüfung der Reagenzien und Hilfsmittel.

Die Baritlauge kann Alkalispuren enthalten. Man prüft sie gewichtsanalytisch oder mit zwei Blindproben nach Vorschrift II, indem man

[1]) Deutsche Zucker-Ind. **4**, 361 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 193 (1937/38).

2 bzw. 25 *ccm* Baritlauge verwendet. Ein Präparat Bariumhydroxyd (zur Analyse, unbekannter Herkunft) enthielt nicht weniger als 0,12% Natrium. Bariumhydroxyd Merck (zur Analyse) enthält laut Angabe höchstens 0,07% $CaSO_4 + Na_2SO_4$, d. h. höchstens 0,023% Natrium; wir bestimmten titrimetrisch 0,008% Natrium. Ein Präparat mit 0,02% Natrium dürfte nach beiden Vorschriften einen positiven Fehler von etwa 0,1 *mg* Na verursachen, wäre also noch verwendbar.

Die 0,05 n-Salzsäure wird folgendermaßen auf Borax eingestellt: Man wägt etwa 390 *mg* Borax Merck (zur Analyse) in ein Becherglas genau ab und löst das Salz in etwa 35 *ccm* der einzustellenden Salzsäure. Dann werden 2 Tropfen $2^0/_{00}$ige Methylrotlösung zugesetzt und bis zur Farbe der Vergleichsflüssigkeit titriert (man benötigt etwa 40 *ccm*). Die Vergleichslösung besteht aus 20 *ccm* 0,2 m-Borsäurelösung, 20 *ccm* 0,1 m-Natriumchloridlösung und 2 Tropfen der Methylrotlösung. Der Titer der Salzsäure (N) berechnet sich nach der Formel:

$$N = \frac{mg\,\text{Borax}}{ccm\,\text{Säureverbrauch} \times 190{,}61}.$$

Die Glasfiltertrichter werden mit der Bürste gereinigt; dann wird Wasser in entgegengesetzter Richtung durchgepreßt (vgl. Preisliste Jenaer Glas Nr. 5700, Seite 115). Wir gebrauchen einen Trichter ausschließlich für die erste und einen andern für die zweite Filtration. Allmählich verstopfen sich die Trichter; dann müssen sie erst mit Königswasser, sodann mit Wasser, mit 0,01 n-Lauge und mit Wasser ausgewaschen werden, oder aber man schleift eine dünne oberflächliche Schicht weg.

Arbeitsvorschrift I.

(Für mehr als 5 *mg* Na.)

Als Ausgangsmaterial nimmt man so viel Wasser, daß es 10 bis 50 *mg* Alkalien enthält (mindestens 250 *ccm*). Diese Wasserprobe wird mit 10 *ccm* 4 n-Schwefelsäure in einer Platin- oder Porzellanschale bis zur Trockne eingedampft[1]). Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Erhitzen mit einem Argandbrenner unter Benutzung eines Asbesteisendrahtnetzes abgeraucht; wenn keine Schwefeltrioxyd-Nebel mehr entweichen, erhitzt man noch weitere 10 Minuten mit einem hoch brennenden Argandbrenner.

Mit etwa 200 *ccm* destillierten Wassers wird der oft kohlehaltige Rückstand in einen Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* übergespült, indem man die Schale sorgfältig mit einem Gummiwischer ausreibt. Die Flüssigkeit wird erhitzt; dann fällt man tropfenweise bei beginnendem Sieden mit 5 *ccm* Baritlauge aus einer Pipette und hält noch etwa 1 Minute im Sieden. Nach dem Absitzen läßt man noch einige Tropfen Baritlauge in die fast

[1]) Es genügen theoretisch etwa 0,5 *ccm* Schwefelsäure zur Umwandlung von 100 *mg* Trockenrückstand der natürlichen Wässer in Sulfate.

klare überstehende Flüssigkeit fallen. Falls dadurch noch eine Trübung an der Einfallsstelle verursacht wird, erwärmt man die Flüssigkeit wieder zum Sieden und tropft noch 2 *ccm* Baritlauge hinzu. Man verfährt so weiter, bis Baritlauge keine Trübung mehr verursacht, setzt dann noch 5 *ccm* Baritlauge hinzu und hält noch 1 Minute im Sieden. Man läßt vollständig abkühlen (wenn erwünscht, mit Wasserkühlung) und filtriert in der folgenden Weise:

Auf einen Absaugeapparat nach Witt stellt man einen Jenaer Glasfiltertrichter mit Stiel 11 G 4. Erst wird destilliertes Wasser durch die Trichter gesaugt, dann wird ein Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* in den Apparat gebracht. Bei der nunmehr folgenden Filtration wird möglichst vom Niederschlag abgegossen. Kolben und Trichter werden 2mal mit je 20 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen.

Das Filtrat wird mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt; dann leitet man mit Wasser gewaschene Kohlensäure bis zur Entfärbung ein. Dabei soll sich eine bleibende oder vorübergehende starke Trübung zeigen. Die zum Einleiten des Gases benutzte Röhre wird abgespritzt. Darauf wird die Flüssigkeit in gelindem Sieden gehalten, bis die rote Phenolphthaleinfarbe gerade wieder wahrnehmbar ist (meistens nach 10 bis 25 Minuten), und dann noch weitere 30 Minuten[1]). Es bildet sich reichlich Bariumcarbonat; wenn die Flüssigkeit unregelmäßig siedet, wird ein Kochstab nach O. Folin in sie hineingestellt.

Nach dem vorgeschriebenen Sieden läßt man vollständig abkühlen (wenn erwünscht, mit Wasserkühlung), wobei ein Uhrglas auf dem Kolben den Luftzutritt genügend verhindert.

Man filtriert durch einen Trichter 11 G 4 wie oben beschrieben (Trichter wieder erst auswaschen), nur werden für das Nachspülen des Kolbens und des Trichters 2mal 20 *ccm* kohlensäurearmes Wasser verwendet. Die sämtlichen, vollkommen klaren, nötigenfalls mit kohlensäurearmem Wasser bis auf etwa 240 *ccm* aufgefüllten Filtrate werden mit 1 *ccm* Mischindikator versetzt und mit 0,05 n-Salzsäure bis zum p_H-Wert von 4,50 titriert. Falls man übertitriert hat, kann man mit z. B. 0,01 n-Lauge zurücktitrieren. Die erreichbare Genauigkeit bei Verwendung von Vergleichslösungen ist auch bei künstlichem Licht etwa 0,04 *ccm* 0,05 n-Säure.

Die Anzahl Milliäquivalente (Millival) Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial ist gleich *ccm* Säureverbrauch × Normalität der Säure vermindert um die Korrektur A.

Die Anzahl Milligramme Alkalien, als Natrium berechnet, im Ausgangsmaterial ist gleich *ccm* Säureverbrauch × Normalität der Säure × 23, vermindert um die Korrektur B.

[1]) Das Volumen der Flüssigkeit nach dem Sieden soll 150–210 *ccm* betragen.

Die Korrekturwerte A und B sind die folgenden:

Tabelle I.

Korrekturwerte der Vorschrift I.

Alkali, gefunden (nicht korrigiert) Millival	Korrektur A Millival	Natrium, gefunden (nicht korrigiert) *mg*	Korrektur B *mg*
0,20—0,30	0,04	4,6—6,3	0,9
0,31—0,52	0,03	6,4—8,3	0,8
0,53—0,87	0,02	8,4—10,3	0,7
0,88—1,36	0,01	10,4—12,8	0,6
> 1,37	0	12,9—16,1	0,5
		16,2—19,9	0,4
		20,0—24,7	0,3
		24,8—29,7	0,2
		29,8—35,9	0,1
		> 36,0	0

Bemerkungen: Es ist ein Vorteil, daß man den Arbeitsgang ohne Wartezeiten durchführen kann. Nötigenfalls läßt sich aber die Bestimmung längere Zeit unterbrechen, wenn die Kolben gut verschlossen werden.

In der titrierten Flüssigkeit läßt sich der Kaliumgehalt gesondert bestimmen, indem man nach dem Eindampfen und Filtrieren irgendeines der üblichen Kaliumkobaltinitrit-Verfahren anwendet.

Arbeitsvorschrift II.

(Für 0,5—5 *mg* Na.)

Man verfährt nach der Vorschrift I, bis Kohlensäure eingeleitet worden ist. Man hält dann die Flüssigkeit in gelindem Sieden, bis die rote Phenolphthaleinfarbe gerade wieder wahrnehmbar ist (meistens nach 10—25 Minuten), jedenfalls nicht weniger als 10 Minuten. Die Flüssigkeit wird vom Bariumcarbonat stark getrübt. Dann pipettiert man genau 10,00 *ccm* Natriumcarbonatlösung ein und kocht noch 5 Minuten[1]). Nach dem Erkalten (Uhrglas auf dem Kolben) wird filtriert und wie in der Vorschrift I titriert.

Es wird mit denselben Reagenzien eine Blindprobe ausgeführt, indem man 10 *ccm* 4 n-Schwefelsäure in einer Schale abraucht und weiter verfährt nach Vorschrift II.

Die Anzahl Millival Alkalien (K + Na) im Ausgangsmaterial = (*ccm* Säureverbrauch des zu untersuchenden Wassers — *ccm* Säureverbrauch der Blindprobe) × Normalität der Säure × 1,008[2]).

[1]) Das Volumen soll nach dem Sieden 180 bis 250 *ccm* betragen. — [2]) Der Faktor 1,008 wird in Kapitel III. D erklärt.

Die Anzahl *mg* Alkalien, als Natrium berechnet, im Ausgangsmaterial = (*ccm* Säureverbrauch des zu untersuchenden Wassers — *ccm* Säureverbrauch der Blindprobe) × Normalität Säure × 23 × 1,008[1]).

III. Besprechung dieser beiden Vorschriften.

A. Das Fällen mit Baritlauge.

Bei gewissen Trinkwässern setzt sich der Niederschlag mit Baritlauge zu langsam ab; dadurch stellt der Ungeübte nicht leicht fest, ob ein Baritlaugezusatz noch einen Niederschlag bildet oder nicht. Es wird darum nicht weniger als 5 *ccm* Überschuß an Baritlauge vorgeschrieben.

Eine wichtige Frage ist, ob Alkalisulfat mit dem Bariumsulfatniederschlag mitgerissen wird. Wir bestimmten darum bekannte Natriumchloridmengen, indem wir die Fällung des Bariumsulfats in konz. Lösung (Volumen 50 *ccm*) und in verdünnter Lösung (Volumen 200 *ccm*) vornahmen. Nach der Filtration wurde die konz. Lösung mit 150 *ccm* Wasser verdünnt. Durch die Fällung in konz. Lösung wurden im Mittel um 1,4% zu niedrige Ergebnisse erzielt. Das Fällen in größerer Verdünnung ist also notwendig.

B. Wird das Bariumcarbonat nach den beiden Vorschriften während des Kochens vollständig ausgeschieden?

Diese Frage ist hier besonders wichtig. Die Ausscheidung des überschüssigen Bariums als Bariumcarbonat ist von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Bicarbonat-Ions abhängig:

$$2\,HCO_3' \longrightarrow CO_3'' + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3'' \longrightarrow BaCO_3\downarrow.$$

Die Bicarbonate zersetzen sich aber zu unserer Überraschung sehr langsam. Eine Lösung, die aus 1 Millival Natriumbicarbonat und ein wenig freier Kohlensäure in 250 *ccm* Wasser besteht, enthält:

nach 5 Minuten Sieden 0,08 Millival Natriumcarbonat,
nach 10 Minuten Sieden 0,14 Millival Natriumcarbonat,
nach 30 Minuten Sieden 0,30 Millival Natriumcarbonat.

Bei diesem Verfahren droht also die Gefahr, daß auch nach längerem Kochen aus den Bicarbonaten von Barium und von den Alkalien sich keine genügende Menge CO_3''-Ionen gebildet hat, und daß deswegen das Barium nur unvollständig ausgefällt wird. Die zwei Vorschriften verhüten auf verschiedene Weisen diese Fehlerquelle.

Vorschrift II schreibt 15—30 Minuten als Kochzeit sowie Sodazusatz vor. Schon Tillmans[2]) hat diesen Sodazusatz als notwendig erachtet, um die letzten Bariumcarbonatspuren zu fällen. Es sei bemerkt,

[1]) Der Faktor 1,008 wird in Kapitel III. D erklärt. — [2]) a. a. O.

daß Tillmans die Kochzeit ungenügend festgelegt hat. Es ist auch wahrscheinlich seiner Aufmerksamkeit entgangen, daß es selbst bei verlängerter Kochzeit und mit Sodazusatz nicht gelingt, das Bariumcarbonat restlos zu fällen.

Wenn man eine Blindprobe nach der Vorschrift II ausführt, so ist das Titrationsergebnis immer etwas höher (ungefähr 0,4 *ccm* 0,05 n-Salzsäure) als dem Sodazusatz entspricht. Dieser Befund kann entweder vom Alkaligehalt der Baritlauge oder von der Löslichkeit des Bariumcarbonats herrühren (die übrigen Reagenzien erwiesen sich als alkalifrei). Die erste Voraussetzung zeigte sich als nicht stichhaltig, denn zwei Blindproben mit 2 bzw. mit 25 *ccm* Baritlauge nach der Vorschrift II liefern praktisch dasselbe Ergebnis, d. h. die Baritlauge enthält nur sehr wenig Alkali (vgl. auch den Abschnitt „Prüfung der Reagenzien", S. 254 und im folgenden unter III, C). Die zweite Annahme ist also die wahrscheinlichste. Sie wäre mit Löslichkeitsbestimmungen des Bariumcarbonats zu prüfen; leider fehlte uns die Zeit dazu.

Nebenbei sei hier bemerkt, daß die Vorschrift von Tillmans in unrichtiger Weise als Blindwert den Titrationswert des Sodazusatzes in Abzug bringen läßt, während man einen Blindversuch nach der ganzen Vorschrift ausführen soll. Die von Tillmans mitgeteilten Beleganalysen haben also nur einen beschränkten Wert.

Wir haben nunmehr untersucht, welche Natriumcarbonatmenge mindestens zugesetzt werden muß, damit das Bariumcarbonat sich genügend vollständig abscheidet. Es ist ja von Vorteil, diesen Zusatz möglichst klein zu wählen, weil die Vorschrift II sich auf eine „Differenztitration" stützt. Wir führten daher eine Serie Blindproben in der folgenden Weise aus: In ein Gemisch von 250 *ccm* destilliertem Wasser und 10 *ccm* Baritlauge wurde Kohlensäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins eingeleitet; dann wurde 10 Minuten gekocht, die in der Tabelle I aufgeführte Natriumcarbonatmenge zugesetzt, noch 5 Minuten gekocht usw. und weiter nach der Vorschrift II verfahren. Die Tabelle II (S. 260) gibt die Analysenresultate wieder.

Die Differenzwerte in der letzten Spalte sind ein Maß für die noch nicht ausgeschiedenen Bariumcarbonatmenge. Es ergibt sich, daß 2 *ccm* Natriumcarbonatlösung nicht genügen, denn ein größerer Natriumcarbonatzusatz fällt noch eine beträchtliche Bariumcarbonatmenge. Mit der Verwendung von 2 *ccm* Natriumcarbonatlösung würde sich also eine Fehlerquelle einschleichen, weil beim Untersuchungstrinkwasser mehr Alkalicarbonat anwesend ist als bei der Blindprobe und deswegen im ersten Fall weniger Bariumcarbonat mittitriert würde.

Der Zusatz von vier oder mehr *ccm* Natriumcarbonatlösung läßt nur wenig Bariumcarbonat gelöst. Wir haben uns daher entschlossen, damit

in jedem Falle eine gleichmäßige Fällung gesichert ist, in die Vorschrift II den Zusatz von 10 *ccm* Natriumcarbonatlösung aufzunehmen.

Tabelle II.

Blindproben mit ansteigenden Natriumcarbonatmengen.

Verwendete 0,1 n-Natrium-carbonatlösung *ccm*	Verbraucht 0,1000 n-Salzsäure bis zum pH-Wert 4,50		
	bei direkter Titration *ccm*	bei der Blindprobe *ccm*	Differenz Blindprobe und direkte Titration *ccm*
0	0,04 und 0,04	0,99	0,95
2,00	2,06	2,49	0,43
3,00	3,05	3,34	0,29
4,00	4,06	4,31	0,25
5,00	5,04 und 5,07	5,28 und 5,32	0,25
10,00	10,02 und 10,08	10,27 und 10,31	0,24
20,00	20,02 und 20,07	20,23 und 20,25	0,20

In der Vorschrift I ist der Natriumcarbonatzusatz durch eine sehr verlängerte Kochzeit umgangen. Wir halten es für einen großen Vorteil, daß hier der besondere Zusatz derselben Substanz, die man zu bestimmen hat, vermieden ist. Während des längeren Kochens setzt sich so viel HCO_3' in CO_3'' um, daß die Bariumcarbonatfällung zu einem Endpunkt kommt, falls das Untersuchungswasser mindestens 5 *mg* Natrium enthält. In der Praxis ist der Natriumgehalt wohl annähernd aus der Chloridtitration von vornherein abzuschätzen.

C. Wird Alkalicarbonat beim Fällen des Bariumcarbonats okkludiert oder adsorbiert?

Diese Frage ließ sich durch folgende Blindproben beantworten, bei denen sehr verschiedene Bariumcarbonatmengen in der Flüssigkeit gebildet wurden. Wir stellten Gemische von 250—225 *ccm* destilliertem Wasser und 2 bzw. 12 bzw. 25 *ccm* Baritlauge her, leiteten Kohlensäure durch usw. nach der Vorschrift II (also unter Zusatz von 10 *ccm* Na_2CO_3-Lösung). Diese Blindbestimmungen ergaben genau dieselben Titrationswerte, d. h. es waren Alkaliverluste infolge von Okklusion oder Adsorption nicht nachweisbar.

Man könnte behaupten, daß trotzdem Okklusion oder Adsorption stattfindet, daß aber dieser Verlust zufälligerweise durch den Alkaligehalt der Baritlauge kompensiert wird. Es fehlt aber jeder Beweis für diese Annahme; jedenfalls droht hier keine Fehlerquelle.

Ebensowenig stellten wir einen Alkaliverlust fest, als wir das Natriumcarbonat vor dem Sieden, also bevor die Hauptmenge des Bariumcarbonats

niedergeschlagen war, zusetzten. Aus diesem letzten Befund ergibt sich, daß die Alkalien eines zu untersuchenden Wassers, die ebenfalls schon vor dem Kochen als Carbonate anwesend sind, nicht merklich von dem Bariumcarbonatniederschlag mitgerissen werden.

D. Bis zu welchem p_T-Wert soll man titrieren?

Nach der zweiten Filtration ist eine Lösung von Alkalibicarbonat und Alkalicarbonat zu titrieren. Bekanntlich läßt sich diese Aufgabe genau durchführen, indem man mit überschüssiger Säure versetzt, die Kohlensäure auskocht und unter Benutzung von Phenolrot als Indikator den Säureüberschuß zurücktitriert. Um Zeit zu sparen, bevorzugen wir eine direkte Titration ohne Entfernung der Kohlensäure bis zu einem festgelegten p_T-Wert.

Bei der Vorschrift II bildet sich meistens Kohlensäure in Konzentrationen (c) von 0,012 bis 0,004.

Für die Berechnung des p_H-Wertes dieser Kohlensäurelösungen nehmen wir k_1 der Kohlensäure $= 3.10^{-7}$ und $k_2 = 6.10^{-11}$. Allerdings ist die Dissoziation der Kohlensäure in Salzlösungen größer, es lassen sich aber nach unseren Versuchen in den vorliegenden sehr verdünnten Lösungen keine Abweichungen feststellen. Wir berechneten für

$c = 0{,}012$ . . . . $(H) = 5.46.10^{-5}$ und einen p_H-Wert von 4,20
$c = 0{,}004$ . . . . $(H) = 3.44.10^{-5}$ und einen p_H-Wert von 4,46.

Bei der Blindprobe (CO_2-Konzentration = 0,004) ist also bis zum p_T-Wert von 4,46 zu titrieren, bei der Bestimmung von 46 *mg* Natrium (CO_2-Konzentration = 0,012) bis zum p_T-Wert von 4,20.

Ist vielleicht der Titrierfehler zu vernachlässigen, wenn man immer bis zu einem bestimmten p_T-Wert, z. B. 4,46, titriert? Diese Frage läßt sich am besten beantworten durch einen Versuch, der unter denselben Titrationsbedingungen ausgeführt wird wie bei einer Alkalibestimmung. Es ergaben sich folgende Werte bei der Titration von 3 Millival Natriumcarbonat in 190 *ccm* Wasser:

bis zum p_H-Wert 4,46 . . . . Verbrauch von 60,44 *ccm* 0,05 n-Säure,
bis zum p_H-Wert 4,20 . . . . Verbrauch von 60,74 *ccm* 0,05 n-Säure.

Der Unterschied von 0,30 *ccm* 0,05 n-Säure ist nicht zu vernachlässigen; man kann ihm in der folgenden Weise Rechnung tragen.

Falls 46 *mg* Natrium = 2 Millival Natriumcarbonat zu bestimmen sind und nach Vorschrift II noch 1 Millival Natriumcarbonat zugesetzt worden ist, so sind die anwesenden 3 Millival theoretisch bis zum p_T-Wert von 4,20 zu titrieren. Wenn man nach der Vorschrift bis zum p_T-Wert 4,46 titriert, so ist der Säureverbrauch um 0,30 *ccm* zu gering, d. h. die Korrektur beträgt $+ 0{,}30.1{,}15 = + 0{,}34$ *mg* Natrium bei der Bestimmung von 46 *mg* Natrium.

Der Multiplikationsfaktor ist also 1,008.

In der Vorschrift I wird diesem kleinen Titrierfehler nicht durch einen besonderen Faktor Rechnung getragen. Wir haben es vielmehr vorgezogen, durch Kontrollbestimmungen bekannter Natriummengen den Versuchsfehler der ganzen Vorschrift empirisch zu ermitteln. Wir verfahren also im Sinne L. W. Winklers[1]), der schreibt: „Natürlich ist das Ergebnis, auch bei mit größter Umsicht ausgeführten Analysen, nie fehlerfrei. Die unvermeidlichen Versuchsfehler werden jedoch nicht, wie bisher, durch entgegengesetzte, künstlich hervorgerufene und daher schwankende Fehler verhüllt „kompensiert", sondern es werden durch eingehende Versuche ermittelte Verbesserungswerte angebracht."

Der von uns empirisch ermittelte Versuchsfehler enthält die Summe von fünf Fehlermöglichkeiten:

a) Mitreißen von Alkalien durch das Bariumsulfat (vgl. III, A),

b) Alkaligehalt der Baritlauge (vgl. III, B),

c) Löslichkeit von Bariumcarbonat in verdünnter Natriumcarbonatlösung (vgl. III, B),

d) Mitreißen von Alkalien durch das Bariumcarbonat (vgl. III, C),

e) Titration bis zu demselben p_T-Wert von 4,46 (vgl. III, D).

In den Abschnitten A bis D wurde schon erwähnt, daß sowohl die positiven Fehler b) und c) als auch die negativen Fehler a), d) und e) sehr klein sind. Ihren gesamten Einfluß auf das Ergebnis haben vier Analytiker in unserem Institut (L., D., S. und R) mittels Serien-Kontrollanalysen festgestellt. Die Resultate zeigt Tabelle III:

Tabelle III.
Bestimmung der Korrekturwerte A und B für ansteigende Natriummengen.

Angewendet Na	Nach Vorschrift I untersucht, aber nur 5′ nach erster Rotfärbung gekocht	Nach Vorschrift I untersucht, also 30′ nach erster Rotfärbung gekocht			
	Gefunden Na (nicht korrigiert)	Gefunden Na (nicht korrigiert)			Mittlerer Bestimmungsfehler
mg	*mg*	*mg*			*mg*
4,6	5,9(R) 5,8(L)	5,6(L)	5,5(D)	5,5(S)	+ 0,9
6,9	8,1(R) 8,0(L)	7,8(L)	7,7(D)	7,9(S)	+ 0,9
9,2	10,1(R) 10,0(L)	9,9(L)	9,9(D)	10,0(S)	+ 0,7
11,5	12,4(R) 12,3(L)	11,9(L)	12,1(D)	12,2(S)	+ 0,5
23,0	23,4(R) 23,6(L)	23,3(L)	23,4(D)	23,2(S)	+ 0,3
34,5		34,5(L)	34,6(L)	34,6(S)	—
46,0		45,8(L)	46,0(L)	46,0(S)	—

[1]) Die chemische Analyse XXIX. Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, S. 94 (1931).

Die Bestimmungsfehler (vgl. letzte Spalte der Tabelle III) sind also auch in den Händen verschiedener Analytiker genügend konstant, so daß man sie als unveränderliche Korrekturwerte verwenden darf. Diese Folgerung gilt aber nur, so lange man dieselben Reagenzien verwendet.

Die Korrekturwerte A und B am Schluß der Vorschrift I sind aus den Bestimmungen der Tabelle III, dritte Spalte abgeleitet. Sie gelten beim Gebrauch von sehr alkaliarmen Reagenzien, die heute ohne besonderen Kostenaufwand erhältlich sind.

Wir erwähnen in der zweiten Spalte der Tabelle III einige Bestimmungen mit sehr kurzer Auskochzeit. Die Ergebnisse waren auch gleichmäßig, aber leider etwas höher als bei der vorschriftsmäßigen Auskochzeit.

E. Werden bekannte Natriummengen, die zu destilliertem Wasser oder Trinkwässern hinzugefügt wurden, vollständig wiedergefunden?

Tabelle IV enthält einige Bestimmungen nach der Vorschrift II in Lösungen bekannter Natriummengen in destilliertem Wasser. Wir halten die Ergebnisse für befriedigend.

Tabelle IV.

Kontrollanalysen von Lösungen bekannter Natriummengen in destilliertem Wasser nach der Vorschrift II.

Untersucher	Natriumzusatz *mg*	Gefunden Na *mg*
R	20,0 (in Platinschale)	20,2
R	40,0 „ „	40,2
R	60,0 „ „	60,2
L	20,0 (in Porzellanschale)	20,1
L	40,0 „ „	40,2
L	60,0 „ „	60,5
R	10,0 „ „	10,1
R	20,0 „ „	20,3
R	40,0 „ „	40,1
R	10,0 (in Platinschale)	10,0
R	20,0 „ „	20,0
R	40,0 „ „	40,0

Bei der folgenden Bestimmungsreihe (Tabelle V, S. 264) setzten wir bekannte Natriummengen zu einer Salzlösung, die einem natürlichen Bodenwasser mit viel gelösten Substanzen ähnlich war. Dieses „künstliche Bodenwasser" wurde in folgender Weise hergestellt:

80 *mg* NH_4Cl,
615 *mg* $MgSO_4 . 7H_2O$,
500 *mg* $CaCO_3$ und
100 *mg* $FeCl_3 . 6H_2O$

wurden in 0,8 *ccm* 4 n-Salpetersäure und 2,9 *ccm* 4 n-Salzsäure gelöst; die Lösung wurde mit Wasser bis auf 1 Liter gebracht.

Dieses Wasser enthielt je Liter: $NH_4^{\cdot} = 27\ mg$; $Mg^{\cdot\cdot} = 60\ mg$; $Ca^{\cdot\cdot} = 200\ mg$; $Fe^{\cdot\cdot} = 20\ mg$; $SO_4'' = 240\ mg$; $NO_3' = 200\ mg$; $Cl' = 500\ mg$.

Für jede in der Tabelle V erwähnte Analyse wurden in die Schale eingetragen: 250 *ccm* künstliches Bodenwasser, 10 *mg* Humussäure Merck

Tabelle V.
Bestimmungen bekannter Natriummengen in einem „künstlichen Bodenwasser".

Analytiker	Zum Bodenwasser (vgl. Text) zugesetzt: Natrium *mg*	Sollwert Natrium *mg*	Gefunden Natrium *mg*
	Nach Vorschrift II untersucht:		
R	0 (also Blindwert)	—	0,9
R	10,0	10,9	11,1*)
R	20,0	20,9	20,8
R	40,0	40,9	40,8*)
L	0 (also Blindwert)	—	0,9
L	10,0	10,9	10,8
L	20,0	20,9	20,6
L	40,0	40,9	40,7
R	0 (also Blindwert)	—	0,9
R	10,0	10,9	10,9
R	20,0	20,9	20,9
R	40,0	40,9	40,6
S	0 (also Blindwert)	—	0,9
S	10,0	10,9	10,7*)
S	20,0	20,9	20,8*)
S	14,0	14,9	14,8
S	24,0	24,9	24,8
S	44,0	44,9	44,8
	Nach Vorschrift I untersucht:		
L	0 (also Blindwert)	—	0,5
L	6,9	7,4	7,5
L	6,9	7,4	7,5
L	9,2	9,7	9,8
L	11,5	12,0	12,6
L	11,5	12,0	11,9
L	23,0	23,5	23,2
L	23,0	23,5	23,0
D	4,6	5,1	5,2*)
D	6,9	7,4	7,0*)
D	9,2	9,7	9,6*)
D	11,5	12,0	12,0*)
D	23,0	23,5	23,4*)

*) In einer Porzellanschale abgeraucht.

(als $1^0/_{00}$ige Lösung in verdünntem Ammoniak), 10 *mg* Glucose, 20 *mg* Magnesiumsilicat und die gewünschte Natriummenge. Als wir kein Natrium zusetzten, fanden wir als Blindwert der Salzlösung 0,9 *mg* Natrium (erste Lösung), später 0,5 *mg* Natrium (zweite Lösung). Es sei hier bemerkt, daß in der Mitteilung von Tillmans und Neu über einen derartigen Blindwert nicht berichtet wird.

Es werden also die zugesetzten Natriummengen in Salzlösungen mit hohen Gehalten an Eisen, organischen Substanzen und Kieselsäure in befriedigender Weise aufgefunden, und zwar sowohl nach der Vorschrift II als auch nach der Vorschrift I.

F. Vergleich von Bestimmungsmethoden.

Wir führten einige Alkalibestimmungen in denselben Leitungswässern auf titrimetrischem und auf gravimetrischem Wege aus.

Es sei hier bemerkt, daß die üblichen Arbeitsvorschriften für die gravimetrische Alkalibestimmung keinen Blindwert der Reagenzien in Abzug bringen lassen. Dieser Blindwert kann recht erheblich sein: Wir brachten z. B. bei zwei Blindwertbestimmungen nach P. A. Meerburg und A. Massink[1]) 3,0 bzw. 3,2 *mg* Natriumsulfat zur Wägung.

Tabelle VI.
Alkalibestimmungen in Leitungswässern.

Leitungswasser	In der untersuchten Menge Wasser gefundenes Natrium		
	Vorschrift I *mg*	Vorschrift II *mg*	Gewichtsanalyse *mg*
I *) 500 *ccm* . .	18,6	18,6	—
I „ . .	18,7	17,7	—
II „ . .	21,7	21,7	—
III *) „ . .	13,7	13,6	—
III „ . .	13,9	13,8	—
IV *) „ . .	11,6	11,4	—
IV „ . .	11,7	11,6	—
V *) „ . .	10,5	10,2	—
VI *) „ . .	10,1	10,2	—
VI „ . .	10,7	10,2	—
VII *) (250 *ccm*) .	31,0	31,3	32,5
VII „ .	32,5	32,1	34,3

*) Ungereinigtes Leitungswasser.

Die Ergebnisse dieser Alkalibestimmungen stimmten im allgemeinen recht gut überein; die Belegwerte werden hier aber nicht näher erörtert,

[1]) Methoden voor het chemisch en bacteriologisch drinkwater onderzoek (1934).

weil unseres Erachtens das gravimetrische Verfahren für Trinkwasser nicht zweckmäßig und also auch nicht maßgebend für die Richtigkeit des titrimetrischen Verfahrens ist. Eine bessere Beurteilung ermöglichen die im Kapitel III E. erwähnten Untersuchungen.

Die Tabelle VI (S. 265) zeigt einige Alkalibestimmungen nach den Vorschriften I und II in einigen Leitungswässern.

Schließlich sei noch mitgeteilt, daß die titrimetrischen Alkalibestimmungen in unserem Institut immer zu gut stimmenden Ionenbilanzen geführt haben. Diese Tatsache ist aber ebensowenig ein strenger Beweis für die Genauigkeit des titrimetrischen Verfahrens wie die Übereinstimmung mit den gewichtsanalytischen Ergebnissen.

Zusammenfassung.

Die titrimetrische Alkalibestimmung in Trinkwässern nach Wagner-Kionka in der Ausführung von Tillmans-Neu ergab in den Händen der Verfasser unregelmäßige Werte. Die Abweichungen ließen sich nicht aus den Kaliumgehalten der Leitungswasser erklären, ebensowenig aus dem Umstand, daß in den genannten Vorschriften den Blindwerten der Reagenzien in ungenügender Weise Rechnung getragen wird.

Die Verfasser haben die Grundlagen des oben genannten titrimetrischen Verfahrens untersucht, insbesondere die folgenden Fehlerquellen: Alkaligehalt der Reagenzien, Mitreißen von Alkalien durch die Niederschläge, unvollständiges Ausfällen des Bariumcarbonats und den Titrierfehler bei der Titration bis zum p_H-Wert von 4,5. Anläßlich dieser Untersuchungen wurden zwei neue Analysenvorschriften ausgearbeitet, die in den Händen verschiedener Analytiker rasche und zuverlässige Ergebnisse lieferten.

Die Chininsäure als Fluorescenzindikator.

Von

L. Szebellédy und J. Jónás.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Peter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 13. April 1938.]

Wird die sogenannte Thalleiochinreaktion ausgeführt, d. h. das Chinin mit Bromwasser oxydiert und der Überschuß des Oxydationsmittels mit Ammoniak entfernt, so entsteht ein gegen Säure und Alkali empfindlicher Indikator. Die grüne Farbe des Reaktionsgemisches schlägt beim Ansäuern mit Salzsäure in Rot um; wird Alkali hinzugegeben, so kehrt die grüne Farbe wieder zurück. Wird der Versuch unter der Quarz-Quecksilberlampe wiederholt, so beobachtet man in alkalischer Lösung

eine blaue, in saurer Lösung eine lebhaft gelbe Fluorescenz[1]). Zwecks Darstellung des Indikators wird die verdünnt schwefelsaure Lösung von 2 *g* Chininsulfat mit Bromwasser versetzt. An der Einfallstelle entsteht ein reichlicher dunkelbrauner Niederschlag, der sich anfänglich mit roter Farbe löst, sich nachher aber in seiner ganzen Masse abscheidet. Wird der Bromüberschuß mit Ammoniakgas entfernt, so erhält man eine rotbraune Substanz, welche die erwähnten Indikatoreigenschaften besitzt. Aus der verharzten Masse kann aber mit den gebräuchlichen Methoden kein krystallisierter organischer Stoff gewonnen werden. Die alkoholische Lösung des Produktes konnte bei Titrationen als Indikator angewendet werden. Der Indikator zeigte im Endpunkt der Reaktion einen genügend scharfen Farbumschlag, wenn Normallösungen bei der Titration angewendet wurden. Der Ort seines Farbumschlages auf der p_H-Skala lag nach annähernden Bestimmungen etwa in der Gegend des Farbumschlages von Methylorange. Die Titrationen konnten nur dann gut reproduzierbar ausgeführt werden, wenn die gelbe Fluorescenz durch Hinzufügen von großen Chloridmengen verstärkt wurde.

Aus dieser Tatsache schlossen wir, daß das bei weitem nicht einheitliche Produkt große Mengen unverändertes Chinin enthält. Solange namlich in der sauren Lösung kein Chlorid zugegen war, beeinflußte die charakteristische blaue Fluorescenz des Chinins die Beobachtung der gelben Fluorescenz des Indikators. Die scheinbare Aktivierungswirkung des Chlorid-Ions auf die Fluorescenz des Indikators beruht also wahrscheinlich darauf, daß es die blaue Fluorescenz des Chinins auslöscht, während es die gelbe Fluorescenzfarbe des Indikators nicht beeinträchtigt.

Wir versuchten, das Präparat auf verschiedene Weise umzukrystallisieren oder daraus den Stoff, der die Indikatoreigenschaften trägt, zu extrahieren; aber sämtliche Versuche waren erfolglos. Wir untersuchten die Stärke der gelben Fluorescenz des Präparates und fanden, daß sie größenordnungsmäßig geringer ist als die Fluorescenz des Chinins. In der Annahme, daß die Fluorescenz des Chinins und des entstandenen Derivates in gleichen Konzentrationen die gleiche Größenordnung besitzt, schien es wahrscheinlich, daß das rotbraune Reaktionsprodukt den Indikator nur in Spuren enthält. Mit Bromwasser verläuft also die Reaktion mit sehr schlechter Ausbeute. Der Fluorescenzindikator entsteht bei der Thalleiochinreaktion nur als Nebenprodukt und ist voraussichtlich mit dem in der Thalleiochinreaktion entstehenden Chinonimidfarbstoff verwandt.

Die Thalleiochinreaktion ist nämlich nach Zd. H. Skraup auf den p-Chinanisol-Teil des Chininmoleküls zurückzuführen; dieser Stoff gibt die Thalleiochinreaktion ebenfalls. H. Führer[2]) entwickelt den Standpunkt

[1]) M. Haitinger, Mikrochim. Acta **1**, 1 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 517 (1913).

von Skraup weiter und nimmt an, daß bei der Behandlung von p-Oxychinolin mit Halogenen Dichlorketochinolin entsteht. Aus dem Dichlorketochinolin kann durch Einwirkung von Alkalien zweierlei entstehen: Wird eine große Menge Ammoniak auf einmal zugegeben, so entsteht ein grüner Niederschlag; wird das Ammoniak tropfenweise hinzugefügt, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag.

Wir versuchten nun, dem Problem von einer anderen Seite nahezukommen, und untersuchten deshalb den oxydativen Abbau des Cotarnins. Wurde Cotarnin mit Bromwasser oxydiert, so konnte in dem Reaktionsprodukt ein ähnlicher Indikator im filtrierten ultravioletten Licht der analytischen Quecksilberdampflampe nachgewiesen werden. Diese Analogie ließ darauf schließen, daß wahrscheinlich der Chinolinkomplex des Chininmoleküls der Träger der Indikatorfluorescenz ist, da in dem Cotarnin der Chinuclidinteil fehlt und es dennoch bei der Oxydation ein fluorescierendes Produkt liefert, ähnlich dem aus Chinin entstandenen.

Die Feststellungen von Führer und die Erfahrungen bei dem oxydativen Abbau des Cotarnins wiesen also eindeutig darauf hin, daß der Fluorescenzindikator aus dem Chinolinteil des Chininmoleküls entsteht. Unser Ziel war nun, dieses Chininderivat auf irgendeine Art aus dem beim oxydativen Abbau entstehenden Reaktionsgemisch zu isolieren.

Der oxydative Abbau des Chinins wurde durch Zd. H. Skraup[1]) ausgearbeitet; Skraup identifizierte auch die Oxydationsprodukte. Glatt verläuft die Oxydation mit Chromsäure; in schwefelsaurer Lösung entstehen dabei zwei Hauptprodukte: das Merochinen und die Chininsäure. Da beim Zerfall des Chininmoleküls das Merochinen den Chinuclidinrest, die Chininsäure den Chinolinrest mitnimmt, schien es wahrscheinlich, daß die Chininsäure mit dem gesuchten Fluorescenzindikator identisch ist. Skraup befaßte sich 1880 mit der Darstellung der Chininsäure. Er veröffentlichte zum Abbau des Chinins mit Chromsäure und zur Isolierung der Oxydationsprodukte ein Verfahren, das aus folgendem besteht: 50 *g* Chinin werden unter Erwärmen in einem Gemisch von 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 800 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird dann langsam mit einer wäßrigen Lösung von 110 *g* Chromsäure versetzt. Die Reaktion beginnt ziemlich langsam, wird dann lebhafter und zeigt eine starke Gasentwicklung; nach einigen Stunden ist sie beendet. Nachdem das Reaktionsgemisch klar grün geworden, der oxydative Abbau also beendet ist, wird es noch heiß mit Ammoniak gesättigt. Das ausgeschiedene Chromihydroxyd wird filtriert und mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen. Wir fanden, daß die Untersuchung von Proben aus den Waschwässern im filtrierten ultravioletten Licht eine gute Kontrolle dafür bietet, ob der Niederschlag schon vollkommen ausgewaschen ist. Das Filtrat

[1]) Ann. der Chem. **201**, 291 (1880).

wird mit den Waschwässern vereinigt und zunächst eingeengt, dann mit Kupferacetat gekocht, worauf bald die violetten Krystalle des chininsauren Kupfers erscheinen. Nachdem die Krystallisation beendet ist, filtriert man die Krystalle ab, suspendiert sie in heißem Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas in die heiße Suspension ein. Nachdem alles Kupfer als Sulfid abgeschieden worden ist, wird die Lösung noch heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrates erscheinen dann die hellgelben Krystallnadeln der Chininsäure. Das Rohprodukt wird mit Tierkohle geklärt und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so hergestellte Chininsäure schmilzt bei 279° unter Zersetzung. Die fluorescenzanalytische Untersuchung ergibt, daß der bei der Thalleiochinreaktion des Chinins entstehende Fluorescenzindikator identisch ist mit der bei der Oxydation mit Chromsäure gewonnenen Chininsäure.

Die Konstitution der Chininsäure entspricht der 6-Mothoxy-γ-chinolincarbonsäure. In filtriertem ultravioletten Licht zeigt die feste Chininsäure eine intensiv grüngelbe Fluorescenz. Ihre saure Lösung fluoresciert lebhaft gelb, durch Einwirkung von Alkali schlägt die Fluorescenzfarbe in Blau um, ähnlich der des Chinins.

1 γ Chininsäure fluoresciert in 5 *ccm* n-Salpetersäure noch merklich. Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure ist 1 γ, die Grenzkonzentration 1:5000000. In 5 *ccm* n-Alkalilauge ist die Sichtbarkeitsgrenze 1 γ, die Grenzkonzentration 1:5000000. Das Farbumschlagsintervall der Fluorescenz der Chininsäure liegt beim p_H-Wert 4,0—5,0.

Die Intensität der Fluorescenz irgend eines Stoffes kann in hohem Maße beeinflußt werden durch Kationen oder Anionen, die sich in der Lösung befinden; dadurch kann auch die Sichtbarkeitsgrenze der fluorescierenden Substanz verändert werden. Die qualitative und quantitative Untersuchung dieser Beeinflussung muß bei jedem Fluorescenzindikator ausgeführt werden.

A. Untersuchungen in saurer Lösung.

Man löste 0,10 *g* des betreffenden Salzes in 4 *ccm* Wasser und säuerte mit 1 *ccm* n-Salpetersäure an. Die so erhaltene Lösung wurde aus einer Bürette so lange tropfenweise mit Chininsäurelösung bzw. mit Chininlösung versetzt, bis Fluorescenz auftrat. [In Anbetracht der Tatsache, daß nach R. Mellet und M. A. Bischoff[1]) auch Chinin als Fluorescenzindikator angewendet wird, wurde vergleichshalber auch das Chinin zusammen mit der Chininsäure untersucht.] Aus dem Volumen der zur Hervorrufung der Fluorescenz nötigen Indikatorlösung und in Kenntnis ihrer Konzentration bestimmten wir diejenige Chininsäure bzw. Chininmenge, die in Gegenwart von 0,1 *g* des Salzes des betreffenden Anions oder Kations eine gleich starke Fluorescenz ergibt, wie 1 γ Chininsäure bzw. Chinin im Gemisch von 4 *ccm* Wasser und 1 *ccm* n-Salpetersäure.

[1]) Compt. rend. **182**, 1616 (1926).

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure und des Chinins neben den am häufigsten vorkommenden Anionen.

Anionen		SO_4''	PO_4'''	BO_3'''	Cl'	Br'	J'	SCN'	NO_3'	MoO_4''
		γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ
Chininsäure	Sichtbarkeitsgrenze	3	1	2	5	10	60	80	1	3
Chinin		0,4	0,6	0,6	100	100	300	200	0,3	250

b) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure und des Chinins neben den am häufigsten vorkommenden Kationen.

Kationen	Chininsäure	Chinin	Kationen	Chininsäure	Chinin
	Sichtbarkeitsgrenze γ			Sichtbarkeitsgrenze γ	
$Pb^{\cdot\cdot}$	3	0,5	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	100	500
$Ag^{\cdot}$	3	1	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	14	1
$Hg^{\cdot}$	4	1	$Mn^{\cdot\cdot}$	6	1
$Hg^{\cdot\cdot}$	6	4	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	7	1
$Cu^{\cdot\cdot}$	6	0,5	$Zn^{\cdot\cdot}$	7	1
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	6	0,5	$Ca^{\cdot\cdot}$	2	1
$Cd^{\cdot\cdot}$	6	0,5	$Sr^{\cdot\cdot}$	2	1
$As^{\cdot\cdot\cdot}$	6	1	$Ba^{\cdot\cdot}$	2	0,5
$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	6	1	$Mg^{\cdot\cdot}$	4	1
$Sn^{\cdot\cdot}$	10	15	$Na^{\cdot}$	1	0,5
$Co^{\cdot\cdot}$	4	15	$Li^{\cdot}$	1	1
$Ni^{\cdot\cdot}$	3	1	$K^{\cdot}$	1	1
$Fe^{\cdot\cdot}$	4	1	$NH_4^{\cdot}$	4	0,5

c) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure in verschieden Säuren.

	Die Sichtbarkeitsgrenze der Chininsäure γ
n-Schwefelsäure .	1
n-Salzsäure	1
n-Salpetersäure . .	1
n-Essigsäure	2,5

B. Untersuchungen in alkalischer Lösung.

Da die Chininsäure abweichend vom Chinin auch in alkalischer Lösung fluoresciert, war es notwendig, die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz neben den am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen auch in

alkalischer Lösung zu bestimmen. Bei den Anionen war dies ohne weiteres durchführbar, bei den Kationen kamen aber nur diejenigen in Betracht, welche Amminbildner sind oder deren Hydroxyde amphotere Eigenschaften besitzen und folglich alkalilöslich sind.

Die Versuche wurden auf folgende Art ausgeführt:

5 *ccm* entsprechend bereitete alkalische bzw. ammoniakalische Lösung des betreffenden Salzes wurden aus einer Bürette so lange mit einer Chininsäurelösung versetzt, bis Fluorescenz auftrat. Aus dem Volumen der hierzu nötigen Indikatorlösung und in Kenntnis von deren Konzentration bestimmten wir diejenige Chininsäuremenge, die in Gegenwart von 0,1 *g* des Salzes des betreffenden Anions oder Kations eine gleich starke Fluorescenz hervorruft, wie 1 γ Chininsäure im Gemisch von 4 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 10%igem Ammoniak bzw. 1 *ccm* 20%iger Natronlauge.

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure neben den am häufigsten vorkommenden Anionen.

5 *ccm* Flüssigkeit enthielten 0,10 *g* von dem Salz des zu untersuchenden Anions in einem Gemisch von 4 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 2 n-Natronlauge.

Anionen	—	SO_4''	PO_4'''	BO_3'''	Cl'	Br'	J'	SCN'	NO_3'	MoO_4''
	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ
Die Sichtbarkeitsgrenze der Chininsäure	1	4	1	3	4	15	50	100	1	5

b) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure neben den amminbildenden Kationen.

5 *ccm* Flüssigkeit enthielten 0,10 *g* von dem Salz des zu untersuchenden Kations in einem Gemisch von 4 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 10%igem Ammoniak.

Kationen	Die Sichtbarkeitsgrenze der Chininsäure γ
Ag-ammin	3
Cu- „	30
Cd- „	6
Co- „	200
Ni- „	3
Zn- „	6

c) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der Chininsäure neben amphoteren Ionen.

5 *ccm* Flüssigkeit enthielten 0,10 *g* von dem Salz des zu untersuchenden amphoteren Hydroxyds in einem Gemisch von 4 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 20%iger Natronlauge.

Amphotere Verbindungen	Die Sichtbarkeitsgrenze der Chininsäure γ
—	1
$Pb(OH)_2$	20
$As(OH)_3$	8
$As(OH)_5$	10
$Sb(OH)_5$	6
$Zn(OH)_2$	4
$Al(OH)_3$	10
$Cr(OH)_3$	20

Beim Vergleich der auslöschenden Wirkung der verschiedenen Kationen und Anionen auf die Fluorescenz der Chininsäure und des Chinins zeigte sich die Chininsäure diesen Wirkungen gegenüber viel widerstandsfähiger. Aus diesem Grunde ist die Chininsäure ein viel wertvollerer Indikator als das Chinin.

Zunächst bestimmten wir nur das Farbumschlags-Intervall des hergestellten Indikators ($p_H = 4-5$). Es ist aber nötig, sich vom praktischen Wert eines Indikators durch Ausführung von systematischen Versuchsreihen zu überzeugen. Auf diese Weise bietet sich Gelegenheit, sowohl die bei den Titrationen anzuwendende günstigste Indikatormenge zu bestimmen, als auch jenen Aufgabenkreis zu finden, innerhalb dessen die Anwendung des Indikators ein befriedigendes Ergebnis bietet.

Der praktische Wert eines Fluorescenzindikators kann am besten beurteilt werden, wenn Titrierversuchsreihen in farbigen Lösungen ausgeführt werden. Auf diese Art kann festgestellt werden, in welchem Maße es möglich ist, den Farbumschlag des Indikators in den verschieden gefärbten Lösungen zu beobachten; weiter ist zu erkennen, welche Menge von bestimmten Farbstoffen die Veränderung der Fluorescenzfarbe vollkommen verdeckt. Endlich ist festzustellen, ob die Anwendung von gewissen empirischen Korrekturen zum Berichtigen des Titrationsergebnisses nötig ist.

Bei diesen Versuchen beobachteten wir die Veränderung der Fluorescenzfarbe durch den p_H-Wert in Lösungen, die mit bestimmten, nicht fluorescierenden Farbstoffen gefärbt waren. Wir benutzten drei weder in saurer noch in alkalischer Lösung fluorescierende Farbstoffe[1]):

[1]) Die Firma Theodor Schuchardt in Görlitz war so freundlich, die beiden ersten Farbstoffe auszuwählen und uns zur Verfügung zu stellen.

1. „Columbiabraun R“ (braunrote Lösung).
2. „Tartrazin XX“ (gelbe Lösung).
3. „Methylenblau“ (blaue Lösung).

Bei den Versuchen gaben wir noch vor der Titration so lange eine steigende Menge Deckfarbstoff zu der zu untersuchenden Lösung, bis der im Laufe der Titration eintretende Farbumschlag des Indikators in den Parallelversuchen nur mehr mit einer Abweichung von 0,5% zu beobachten war. Bei den Versuchen wurde neben sämtlichen Deckfarbstoffmengen die gleiche Indikatormenge angewendet, und zwar diejenige, bei der die Fluorescenz der ungefärbten Lösung die stärkste ist und die ganze Flüssigkeit erfüllt. Es ist nämlich eine bekannte Erscheinung, daß eine Lösung, die den fluorescierenden Stoff in sehr hoher Konzentration enthält, nicht in ihrem ganzen Volumen fluoresciert, sondern nur auf der Oberfläche oder in einer sehr dünnen Oberflächenschicht. Mit wachsender Verdünnung wächst die Dicke der leuchtenden Oberflächenschicht; endlich leuchtet die ganze Flüssigkeit gleichmäßig. Bei dieser, hinsichtlich der Stärke der Fluorescenz günstigsten Indikatorkonzentration wurden die Titrationen in den gefärbten Lösungen ausgeführt; bei weiterer Verdünnung der Lösung wird nämlich die Fluorescenz immer schwächer.

Auf Grund der obigen Überlegungen ist es am günstigsten, als Indikator die gesättigte wäßrige Lösung der Chininsäure anzuwenden. Zu 100 *ccm* farbloser zu untersuchender Flüssigkeit sollen 2 *ccm* (20 γ Chininsäure), zu 100 *ccm* gefärbter zu untersuchender Flüssigkeit 12 *ccm* (120 γ Chininsäure) Indikatorlösung gebraucht werden.

Vergleichshalber bestimmten wir den aufeinander bezogenen Titer von 0,1 n-Schwefelsäure und Natronlauge.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß der bei dem oxydativen Abbau des Chinins entstehende Stoff, der die Eigenschaften eines Fluorescenzindikators besitzt, mit der Chininsäure identisch ist.

2. Die am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen beeinflussen die Fluorescenz der Chininsäure kaum, was für ihre Anwendung als Indikator sehr günstig ist.

3. Das Farbumschlagsintervall der Fluorescenz der Chininsäure liegt beim p_H-Wert 4,0—5,0; sie ist also bei der Titration von starken Säuren und sowohl von starken als auch von schwachen Basen anwendbar.

4. Es wurde festgestellt, daß die Chininsäure zur Titration von stark gefärbten Lösungen geeignet ist.

5. Da die Chininsäure ein zweifarbiger Indikator ist, weist sie den Vorteil auf, daß die Veränderung der Menge des angewendeten Indikators das Farbumschlagsintervall kaum beeinflußt.

A. Titrationen in farblosen Flüssigkeiten.

Einwage	Angewendeter Indikator	
	Methylorange	Chininsäure
	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Natronlauge	
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure . . .	20,00	20,00
	20,01	20,00
	20,00	20,01
	19,99	19,99
	19,99	20,01
	20,00	20,00
Mittelwert:	20,00	20,00

B. Titrationen in mit „Tartrazin XX" gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Natronlauge neben folgenden Mengen des gelben Farbstoffs in *mg*									
	0 *mg*	0,5 *mg*	1 *mg*	2 *mg*	3 *mg*	4 *mg*	5 *mg*	8 *mg*	10 *mg*	15 *mg*
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*
		20,09	20,10	20,18	20,15	20,19	20,20	20,20	20,20	20,18
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure		20,10	20,10	20,11	20,11	20,20	20,18	20,16	20,18	20,19
		20,07	20,08	20,13	20,15	20,18	20,20	20,18	20,18	20,20
		20,10	20,11	20,15	20,14	20,16	20,14	20,20	20,20	20,16
		20,09	20,10	20,18	20,18	20,20	20,16	20,18	20,14	20,14
		20,09	20,06	20,11	20,16	20,14	20,20	20,18	20,20	20,19
Mittelwert:	20,00	20,09	20,09	20,14	20,15	20,16	20,16	20,16	20,16	20,16
△	—	+ 0,09	+ 0,09	+ 0,14	+ 0,15	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,16	+ 0,16

C. Titrationen in mit „Columbiabraun R“ gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure neben folgenden Mengen des braunen Farbstoffs in *mg*									
	0 *mg*	1 *mg*	2 *mg*	3 *mg*	4 *mg*	5 *mg*	10 *mg*	20 *mg*	30 *mg*	40 *mg*	50 *mg*
		ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge		19,98	20,00	19,99	20,00	20,01	20,03	20,03	20,10	20,22	20,28
		20,00	20,01	20,00	20,01	20,02	20,02	20,04	20,10	20,22	20,30
		19,98	19,98	20,02	19,99	20,03	20,02	20,04	20,05	20,20	20,25
		20,00	20,00	19,99	20,00	20,02	20,01	20,03	20,08	20,18	20,30
		19,99	20,01	20,01	20,00	20,01	20,02	20,01	20,10	20,20	20,30
		20,01	20,00	20,00	20,01	20,00	20,03	20,03	20,10	20,20	20,20
Mittelwert .	20,00	19,99	20,00	20,01	20,00	20,02	20,02	20,03	20,09	20,20	20,27
Δ		0,01	± 0,00	± 0,01	± 0,00	± 0,02	± 0,02	± 0,03	± 0,09	± 0,20	± 0,27

D. Titrationen in mit „Methylenblau“ gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure neben folgenden Mengen des blauen Farbstoffs in *mg*									
	0 *mg*	0,2 *mg*	0,5 *mg*	0,8 *mg*	1 *mg*	2 *mg*	3 *mg*	4 *mg*	5 *mg*	10 *mg*	15 *mg*
		ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge		20,00	20,10	20,20	20,10	20,16	20,20	20,20	20,15	20,22	20,21
		20,00	20,05	20,15	20,12	20,17	20,19	20,15	20,12	20,18	20,20
		20,02	20,10	20,15	20,15	20,14	20,15	20,17	20,17	20,19	20,22
		20,02	20,03	20,12	20,13	20,15	20,15	20,16	20,18	20,21	20,20
		20,08	20,09	20,12	20,12	20,14	20,20	20,18	20,20	20,22	20,17
		20,02	20,05	20,16	20,15	20,17	20,18	20,15	20,20	20,20	20,17
Mittelwert .	20,00	20,02	20,07	20,15	20,13	20,16	20,16	20,17	20,17	20,20	20,20
Δ		± 0,02	± 0,07	± 0,15	± 0,13	± 0,16	± 0,16	± 0,17	± 0,17	± 0,20	± 0,20

Über die elektrometrische Bestimmung der seltenen Erden als Oxalate.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 25. April 1938.]

A. Jantsch und H. Gawalowski[1]) haben zum erstenmal in einer eingehenden Studie gezeigt, daß die Metalle der seltenen Erden (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Y) potentiometrisch als Oxalate mit 0,1 n-Natriumoxalatlösung titriert werden können; sie fanden, daß sich die Bestimmung am besten durch Zurücktitrieren des überschüssigen Oxalates in schwefelsaurem Medium mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung ausführen läßt.

Später habe auch ich[2]) die Titration des Cers, Lanthans und Thors auf elektrometrischem Wege mit demselben Reagens versucht, wobei ich aber meine alte Methode der Titration in einem Medium, das aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel[3]) besteht, anwendete. Da ich damals die Arbeit von G. Jantsch und H. Gawalowski nicht kannte, habe ich sie nicht angeführt, was ich deshalb mit der entsprechenden Erwähnung des Prioritätsrechtes, auf das die Autoren einen Anspruch haben, nachhole.

In den zwei vorhergehenden Mitteilungen habe ich gezeigt, daß die Anwesenheit fremder Alkali-Ionen in sehr geringem Maße den Verlauf der Titration stört. Deshalb versuchte ich in Fortsetzung der früheren Versuche die Titration auch mit den anderen Alkalioxalaten (Kalium- und Ammoniumoxalat) und mit Oxalsäure. Gleichzeitig verfolgte ich im Rahmen meiner Methode die gleichzeitige Titration eines Gemenges der drei oben angeführten Elemente.

Ich verwendete dazu die Nitrate und Chloride des Cers, Lanthans und Thoriums und bediente mich wie früher der Poggendorffschen Potentiometeranordnung. Die Indikatorelektrode war ein Platindraht, die Bezugselektrode die Normalkalomelelektrode.

Titrationsreagens: Ammoniumoxalat. Ich arbeitete mit einer 0,1 m-Ammoniumoxalatlösung. Die Versuche wurden mit 5—10 *ccm* einer 0,1 m-Lösung von $CeCl_3$, $Ce(NO_3)_3$, $LaCl_3$, $La(NO_3)_3$ und $Th(NO_3)_4$ durchgeführt, die in 80—100 *ccm* 50%igen Alkohols vorlagen.

Wie bei der Titration mit Natriumoxalat beobachtet man auch hier einen sehr regelmäßigen Titrationsverlauf mit einem äußerst geringen Potentialabfall bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, wo die Potentialsprünge ausgeprägt und charakteristisch werden.

---

[1]) Diese Ztschrft. **107**, 389 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **112**, 15, 19 (1938). — [3]) Journ. Chim. physique **23**, 501 (1926). Bulet. Chim. pura apl. Soc. Române **30**, 50, 77 (1927); vgl. diese Ztschrft. **86**, 261 (1931). J. A. Atanasiu und A. I. Veleulescu, Bull. Sect. sci. Acad. Roum. **19**, 37 (1937).

Als Beispiel gebe ich in Tabelle I die elektrometrische Titration von 5 *ccm* 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung bei 70°, wobei die genannte Lösungsmenge mit einem Wasser-Äthylalkohol-Gemisch (1:1) auf 80 *ccm* verdünnt worden war.

Tabelle I.

ccm 0,1 m-$C_2O_4(NH_4)_2$-Lösung	1	2	4	6	7	7,2	7,4	7,5	7,6	7,9
mVolt	247	259	259	259	259	243	243	85	57	47
d.b—d.a.		12	0	0	0	16	0	158	28	10

Die Temperatur beeinflußt das Titrationsergebnis stark. Bei 25° C sind die Potentialsprünge um den Äquivalenzpunkt nur schwach angedeutet. Erst bei 70° C sind sie um vieles stärker und ausgeprägter.

In Tabelle II finden sich die in mVolt ausgedrückten Potentialsprünge, die im Äquivalenzpunkt durch Titrieren mit einer 0,1 m-Ammoniumoxalatlösung erhalten wurden.

Tabelle II.

Temperatur	Potentialsprünge (mVolt) im Äquivalenzpunkt für				
	$CeCl_3$	$Ce(NO_3)_3$	$LaCl_3$	$La(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
25° C	30	30	66	42	25
60° — 70° C	158	95	115	110	70

Das Thorium läßt sich zum Unterschied von den anderen Salzen in rein wäßriger Lösung vollkommen titrieren. In alkoholischer Lösung ist der Äquivalenzpunkt verschleiert. Die Angaben der Tabelle II beziehen sich daher auf wäßrige Lösungen von Thoriumnitrat.

Die Titration wird in neutralem Medium ausgeführt; trotzdem erhielt ich, besonders beim Thorium, ebenso gute Ergebnisse in schwach saurer Lösung (p_H-Wert 6,8—6,9).

Titrationsreagens: Kaliumoxalat. Ich benutzte eine 0,1 m-Lösung unter Verwendung derselben Salze und unter Beibehaltung derselben Arbeitsbedingungen wie früher.

Der Titrationsverlauf ist eben so regelmäßig wie bei Natrium- und Ammoniumoxalat; als Beispiel gebe ich in Tabelle III den Verlauf der Titration von 5 *ccm* einer 0,1 m-$CeCl_3$-Lösung wieder, die auf 80 *ccm* einer 50%igen Alkohol enthaltenden Lösung gebracht und bei 70° C titriert wurden.

Tabelle III.

ccm 0,1 m-$C_2O_4K_2$-Lösung	1	2	4	6	7	7,2	7,4	7,5	7,7	8	9
mVolt	210	215	210	204	204	204	197	57	36	9	neg
db—da		5	5	6	0	0	7	140	21	27	—

Die Titration verläuft, wie man sieht, ganz normal mit einem deutlichen Auftreten des Äquivalenzpunktes. Die Verwendung von Kaliumoxalat ist aber nur sicher bei höherer Temperatur, bei der übrigens die Potentialsprünge sehr ausgeprägt sind. Bei niedriger Temperatur sind die Potentialsprünge sehr schwach und erscheinen sehr langsam; beim Cer und Lanthan sind die Äquivalenzpunkte sogar verschoben.

In Tabelle IV sind die Potentialsprünge in den Äquivalenzpunkten für die Titration mit Kaliumoxalat angeführt.

Tabelle IV.

Temperatur	Potentialsprünge (mVolt) im Äquivalenzpunkt für:				
	$CeCl_3$	$Ce(NO_3)_3$	$LaCl_3$	$La(NO_3)_3$	$Th(NO_3)_4$
25° C	36 (verschoben)	28 (verschoben)	36 (verschoben)	27 (verschoben)	27
60° — 70° C	140	66	171	108	76

Das Thorium wird nur in wäßriger Lösung bestimmt. Gute und übereinstimmende Ergebnisse erhält man in neutralen und schwach sauren Lösungen (p_H-Wert 6,9).

Titrationsreagens: Oxalsäure. Ich verwendete eine 0,1 m-Lösung. Die Ergebnisse sind aber unbrauchbar, denn die Indikatorelektrode verhält sich hier als Wasserstoffelektrode und verschleiert den Äquivalenzpunkt.

Die Titration eines Gemenges von Lanthan-, Cer- und Thoriumsalzen. Ich verwendete dazu Gemenge von Cer- und Lanthansalzen, Cer- und Thoriumsalzen, Lanthan- und Thoriumsalzen in 50% Alkohol enthaltender Lösung. In keinem Falle konnte ich einen dazwischenliegenden Knickpunkt feststellen. Man erhält nur einen einzigen Knickpunkt, welcher der Summe des Salzgemenges entspricht.

Als Schlußfolgerung kann behauptet werden, daß die potentiometrische Titration des Cers und Lanthans als Oxalate auf direktem Wege mit allen Alkalioxalaten (K-, Na-, NH_4-Oxalat) ausgeführt werden kann, wenn man bei höherer Temperatur mit alkoholischen neutralen oder schwach sauren Lösungen arbeitet. Die Titration des Thoriums zeigt gute Resultate nur in wäßriger Lösung. Die Oxalsäure liefert unbrauchbare Ergebnisse.

Es scheint übrigens, daß die direkte Titration der Oxalate nur bei den Metallen der seltenen Erden[1]) mit gutem Erfolg angewendet werden kann. Parallelversuche zur Bestimmung des Calciums blieben ohne Erfolg selbst in neutralen Lösungen. Dies ist in erster Linie der geringen Fällungsgeschwindigkeit des Calciumoxalats zuzuschreiben.

[1]) Siehe auch G. Jantsch und H. Gawalowski, a. a. O., S. 391.

Bezüglich der direkten Bestimmung des Gemenges der drei Elemente kann man sagen, daß die potentiometrische Bestimmung nur einen Knickpunkt liefert, welcher der Summe der Elemente entspricht. Diese Resultate stimmen überein mit denjenigen, die ich zu demselben Zweck beim Titrieren mit einer 0,1 m-Kaliumferrocyanidlösung[1]) erhielt.

Es scheint, daß man bei der potentiometrischen Titration eines Gemenges der seltenen Erden nur dann gute Resultate erhält, wenn man die charakteristischen chemischen Eigenschaften der Elemente berücksichtigt, wie ich in einer vorhergehenden Mitteilung[2]) über die Bestimmung eines Gemenges von Lanthan und Cer gezeigt habe.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. E. Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. Mit einem Geleitwort von Max Planck. 4. erweiterte Auflage. 290 Seiten. Verlag von Knorr & Hirth G. m. b. H., München 1938. Preis geb. RM. 5.70.

Auf das Erscheinen dieses interessanten Buches ist an dieser Stelle[3]) seinerzeit hingewiesen worden. Nunmehr liegt nach kaum 4 Jahren die 4. Auflage vor, ein Beweis dafür, daß das Buch sich viele Freunde erworben hat. Es ist gerade für den im Beruf stehenden Nichtphysiker wichtig, zu wissen, daß sich ihm hier die Möglichkeit bietet, sich über die heute geltenden Anschauungen und Erkenntnisse der Physik zu unterrichten, ohne daß dies allzuviel Mühe erfordert. Das Buch ist sehr flüssig und anregend geschrieben. Mit Recht heißt es im Titel, daß die Darstellung gemeinverständlich sei. In Berücksichtigung der Fortschritte der letzten Zeit sind das Kapitel „Die Atomkerne" und der Abschnitt über die Höhenstrahlung neu geschrieben und erweitert worden. Auch das Kapitel „Naturphilosophie" ist umgearbeitet worden. Der Wunsch des Verfassers, das Buch möge dazu beitragen, einen lebendigen Eindruck vom Sinn und Wert physikalischer Forschung zu vermitteln, wird sicher in Erfüllung gehen.

M. Haitinger, Fluorescenzmikroskopie. 108 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1938. Preis kart. RM. 10.80.

---

[1]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. Române **30**, 50, 77 (1927); vgl. diese Ztschrft. **86**, 261 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **108**, 329 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 38 (1935).

In dem vorliegenden Buch hat M. Haitinger die Ergebnisse von Studien veröffentlicht, die ihn in den letzten Jahren beschäftigt haben. Diese Arbeiten liegen auf einem Gebiet, das er wesentlich mit entwickelt hat, nämlich auf dem Gebiet der mikroskopischen Technik zur Untersuchung histologischer Präparate unter dem Fluorescenzmikroskop. Dabei werden fluorescierende Substanzen zur Anwendung gebracht an Stelle der üblichen Färbemittel. Das Studium des Buches wird sicher manchen Fachgenossen anregen, die Methodik, die zunächst dem Analytiker fremd ist, in geeigneten Fällen heranzuziehen. Er wird dann dankbar sich der Erfahrungen Haitingers bedienen, die in dem vorliegenden Buch niedergelegt sind. Die dem Buch beigegebenen vorzüglichen mehrfarbigen Abbildungen zeigen z. B. ein Bild, das im sichtbaren Licht unter dem Mikroskop erhalten wird, und im Gegensatz dazu eine Aufnahme im Fluorescenzlicht und eine Reihe weiterer Bilder, die im Fluorescenzlicht aufgenommen sind. Es handelt sich hier um die Wiedergabe vorzüglich ausgeführter Farbskizzen. Der Aufbau der Schrift ist dadurch gegeben, daß nach einer Einleitung, die die Fluorescenz im allgemeinen, die Eigenfluorescenz und künstlich angeregte sekundäre Fluorescenz und die Vorteile und Nachteile der Fluorescenzmikroskopie behandelt, zunächst eine Beschreibung des Handwerkszeugs, „des Fluorescenzmikroskops" gegeben wird. Es folgen Vorschriften für die Behandlung histologischer Objekte, für die Fixierung, Herstellung und Behandlung der Präparate, Angaben über die Eigenfluorescenz und vielfältige Angaben über sekundäre Fluorescenz an den verschiedensten Objekten. Besonders beachtenswert ist natürlich für den Analytiker der kleine Abschnitt „Fluorescenzmikroskopische Untersuchungen an chemischen und technischen Produkten" und der letzte Abschnitt „Schluß und Ausblicke". Tabellen, die die wichtigsten Fluorochrome, die Darstellung der einzelnen Gewebs- und Zellelemente mit Angaben der Konzentration und der Einwirkungszeit verzeichnen, und eine sehr sorgfältige Literaturzusammenstellung, die besonders willkommen erscheint, bilden den Schluß der interessanten Schrift.

F. Bayer, Gasanalyse. Neuere Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase. Die chemische Analyse, 39. Band. 175 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geh. RM. 15.—, geb. RM. 16.60.

In der von W. Böttger herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse" ist als 39. Band das vorliegende Buch erschienen, in dem nicht nur die neueren Methoden der Arbeitspraxis behandelt sind, sondern das auch die physiologischen Wirkungen der Gase berücksichtigt, was in der heutigen Zeit im Interesse des Gasschutzes und im Hinblick auf die Kampfstoffe von besonderer Wichtigkeit ist. Das Werk behandelt zunächst die gasanalytischen Apparaturen, unter denen sich auch die neueren Apparate befinden, z. B. die Apparatur nach H. Cauer[1]) zur Bestimmung des Gesamtoxydationswertes der Luft, die Bestimmung

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 166 (1935).

von Kohlendioxyd, von Sauerstoff, der Kohlenwasserstoffe, von Kohlenoxyd, von Wasserstoff, Schwefel, Ozon, Stickstoff, von Blausäure, Chlor, Brom und Jod, von Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Quecksilberdämpfen, brennbaren Gasen, die Bestimmung von Gasen in Metallen, des Wasserdampfgehaltes von Gasen, des Heliums. Besonders behandelt wird hierauf die Mikroanalyse mit verschiedenen Apparaturen. Zum Schluß wird dann auf die physiologischen Wirkungen der Gase eingegangen und der Gasschutz besprochen. Endlich behandelt der Verfasser noch die chemischen Kampfstoffe, namentlich die Gelbkreuz- und Blaukreuzkampfstoffe. Von besonderem Interesse ist hier der Analysengang nach J. Studinger. R. Fresenius.

Spezifisches Gewicht. Ein Präzisions-Pyknometer für Reihenuntersuchungen nach S. T. Yuster und L. H. Reyerson[1]), das sich leicht auf gleichbleibende Temperaturen bringen läßt und Verdampfungs- sowie Füllverluste weitgehend vermeidet, besteht aus einem 16,25 *cm* langen Körper mit Capillarrohr von 0,75 *mm* lichter Weite und 4 *mm* Außendurchmesser. Der Kugelinhalt beträgt je nach der verfügbaren Flüssigkeitsmenge und der erforderlichen Genauigkeit 0,1—25 *ccm*. Der Flüssigkeitsbehälter ist ein Reagensglas von ausreichender Länge, um das Pyknometer mit abgenommener Kappe aufzunehmen; ein dünner Gummistopfen, der eine zusätzliche Bohrung für den Luftzutritt während des Füllens hat, hält das Gerät in ihm. Das Reagensglas wird nur soweit mit Flüssigkeit gefüllt, wie es zur Füllung des Pyknometers nötig ist, die entsprechende Füllhöhe wird durch eine Marke angedeutet. Zur Füllung wird das Pyknometer über eine 100 *ccm*-Flasche mit einem Nivelliergefäß verbunden, das gestattet, den Flüssigkeitsspiegel genau auf die Marke an der oberen Capillare einzustellen. Nach beendeter Füllung wird es aus dem im Thermostaten angeordneten Reagensglas herausgenommen, mit der Kappe versehen, sorgfältig abgewischt und nach Entfernung des Gummistopfens zur Wägung gebracht. Unter normalen Verhältnissen ist es möglich, das Gewicht auf 0,1 *mg* genau zu bestimmen. Das Gerät hat nur den Nachteil, daß bei Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck bei Zimmertemperatur die Zeit zwischen Füllung und Wägung sehr kurz bemessen werden muß, da der Dampfdruck die Flüssigkeit langsam aus dem Pyknometer herausdrückt. Begegnen kann man diesem Übelstand dadurch, daß man die kleine in der Kappe vorgesehene Bohrung möglichst nach oben, d. h. an den Schliff, verlegt und die Flüssigkeit während der Wägung in die Kappe hinabtropfen läßt.

Ein neues Pyknometer nach G. A. Fester[2]) besteht aus einem U-förmig gebogenen Capillarrohr. Dessen eines Ende ist durch einen Hahn mit einem halbkugelförmigen Fülltrichter verbunden, das andere ist zu einer Kugel aufgeblasen, deren obere Fläche in der Höhe des Hahnes liegt.

Die Fehlermöglichkeiten bei der Pyknometrie durch

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 61 (1936). [2]) Rev. Fac. Quim. Ind. Agric. Santa Fé **3**, 177 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 815 (1936).

Adsorptionserscheinungen hat P. G. Nutting[1]) näher nachgeprüft. Insbesondere bei Stoffen mit großer Oberfläche können hierdurch Abweichungen in den Meßergebnissen bis zu 10% auftreten. Im einzelnen werden in der Originalarbeit Beispiele mit Florida-Fullererde sowie Bentonit und Chlorex, Wasser und Gasolin als Pyknometerflüssigkeit angeführt.

Die Differentialmethode mit Hilfe von Zwillingspyknometern haben E. R. Smith und M. Wojciechowski[2]) für die Dichtemessung von Flüssigkeiten angewendet. Voraussetzung ist eine sorgfältige Eichung der beiden Pyknometer mit Quecksilber auf das gleiche Volumen, das mittels Marken angegeben wird. Das eine der beiden Pyknometer wird mit Wasser, das andere mit der Flüssigkeit, deren Dichte festgestellt werden soll, gefüllt. Die Methode ist besonders geeignet zur Bestimmung sehr geringer Dichteunterschiede, wie von Wasser und sehr stark verdünnten Deuteriumoxydlösungen, die man noch mit einer Genauigkeit von 1:1000000 ermitteln kann.

Auf einen Wendepunkt im spezifischen Gewicht von Essigsäure oberhalb einer Konzentration von 35% hat D. S. Davis[3]) aufmerksam gemacht. Zur Feststellung, ob man sich auf dem ansteigenden oder auf dem abfallenden Kurvenast befindet, wird zu der Versuchslösung etwas Wasser zugegeben. Wenn das spezifische Gewicht dabei sinkt, so ist der niedrigere, wenn es steigt, der höhere Prozentgehalt der richtige.

Aräometernomogramme für Essigsäurelösungen hat D. S. Davis[4]) veröffentlicht. Diese gelten für Temperaturen von 10—30° und für 0—30% bzw. 30—100% Essigsäuregehalt. H. Brückner.

Temperaturregelung. Ein empfindlicher Temperaturregler für Thermostaten, der keine Einschmelzstellen für die Stromzuführungen aufweist, ist von L. D. Goodhue[5]) beschrieben worden. Das Gerät (Abb. 27) enthält zwei Rohre A und A_1: diese sind weit (10 *mm*) im Vergleich zu dem dickwandigen Rohrteil P (3 *mm*), in dem der Kontakt hergestellt wird. Die Kugel B soll nicht unter 3 *cm* Durchmesser haben, die Gesamtlänge beträgt 20 *cm*. Für die Temperaturen zwischen 15 und 45° wird der Apparat völlig mit Isopentan gefüllt, und man leitet ein inertes Gas ein, bis die Kugel B zur Hälfte damit gefüllt ist. Dann gießt man Quecksilber in die beiden Arme etwa 10 *cm* hoch ein. Nun wird die Kugel erwärmt und so lange Pentan verdrängt, bis die beiden Quecksilbersäulen sich bei P berühren, wenn der Regler auf die Ansprechtemperatur abgekühlt wird. Die weitere Einstellung erfolgt durch Zugabe oder Entnahme kleiner Quecksilbermengen. Der Strom wird durch Chromnickeldrähte zugeführt: die beiden Zuleitungen werden durch einen

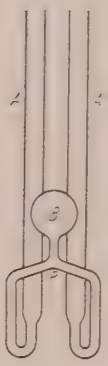


Abb. 27.

[1]) Journ. Washington Acad. Sci. **26**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4184 (1936). — [2]) Roczniki Chem. **16**, 104 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1580 (1936). — [3]) Chemist-Analyst **25**, 35 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3159 (1936). — [4]) Chem. Metallurg. Eng. **43**, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1928 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 387 (1936).

Kondensator von 1 μ F überbrückt, um Lichtbogenbildung zu vermeiden. Die Empfindlichkeit des Reglers hängt von dem Winkel ab, unter dem die beiden Quecksilbersäulen sich bei P berühren, sie kann bis auf $0{,}05^0$ gesteigert werden. Regler dieser Art unterliegen dem Einfluß von Schwankungen des barometrischen Druckes; aber die Abweichungen, die dadurch hervorgerufen werden, betragen gewöhnlich kaum mehr als $\pm 0{,}2^0$ und können leicht durch genaue Einreglung des Gerätes vor der Benutzung ausgeschaltet werden.

Über den Bau und die Betriebsweise eines Thermostaten für Temperaturen zwischen -75 und $+25^0$ hat G. B. Heisig[1]) berichtet. Der Thermostat ist von einem Luftmantel umgeben, der sich in einer Aceton-Kohlensäureeis-Mischung befindet. Die gewünschte Temperatur wird mittels einer elektrischen Widerstandsheizung erzielt, die über einen Bimetall-Thermoregulator aus Messing und Bakelit gesteuert wird.

Einen Präzisionsthermostaten zur Regulierung der Temperatur eines Raumes auf $\pm 0{,}01^0$ genau hat T. Deighton[2]) beschrieben. Die Umwälzung der Luft erfolgt mittels neun Ventilatoren. Ein mit Paraffin gefüllter Wärmefänger steht über ein mit Paraffin gefülltes Rohr mit dem Quecksilberthermostaten in Verbindung. Der Wärmefänger wird am besten in dem von den Heizdrähten erwärmten Luftstrom möglichst dicht hinter den Heizdrahtgittern angeordnet.

Für Thermoregulatoren hat R. D. Stiehler[3]) folgenden Verbesserungsvorschlag veröffentlicht. Das Toluolvorratsgefäß wird mit einer dünnen Kupferfolie ausgekleidet: dadurch wird die Wärmeleitfähigkeit verbessert und die Empfindlichkeit erhöht. H. Brückner.

Katalytische Hydrierung. Ein neues Gerät für katalytische Mikrohydrierungen im flüssigen Medium von B. Foresti[4]) ermöglicht die Messung der Geschwindigkeit der Hydrierung mit einer Empfindlichkeit der Größenordnung 10^{-7} *g*-Mol. Wasserstoff. Gleichzeitig kann eine Messung des p_H-Wertes in der flüssigen Phase vorgenommen und durch Zusätze oder durch eine kathodische oder anodische Polarisation eine Änderung des p_H-Wertes während der Reaktion erzielt werden. H. Brückner.

Staubbestimmung. Für die tyndallometrische Messung des Staubgehaltes der Luft haben M. Berek, K. Männchen und W. Schäfer[5]) ein neues Staubmeßgerät entwickelt. Bei diesem besteht eine direkte geradlinige Proportionalität zwischen der Lichtstreuung durch die schwebenden Staubteilchen und dem gewichtsmäßig ermittelten Staubgehalt.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 149 (1936). — [2]) Journ. sci. Instrum. **13**, 298 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3447 (1936). — [3]) Science [N. S.] **83**, 40 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3720 (1936). [4]) Annali Chim. Appl. **26**, 207 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2572 (1936). — [5]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **56**, 49 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107, I, 3545 (1936).**

Staubuntersuchungen dürfen nach einer Mitteilung von H. S. Patterson[1]) nur in gewöhnlichem, nicht in polarisiertem Licht erfolgen. Im Hüttenstaub beispielsweise sind zahlreiche Teilchen enthalten, die im polarisierten Licht als Fasern erscheinen, da nur deren Kanten sichtbar sind.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. C. Mahr. H. Hölemann.

Literatur. R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. Vierter Band. Dritte Abteilung, 2. Teil A, Lieferung 3. 723 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1938. Preis brosch. RM. 20.—.

Die soeben erschienene, von I. Koppel herausgegebene und bearbeitete Lieferung behandelt die Legierungen und Verbindungen des Eisens mit Wasserstoff, Bor, Silicium, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Schwefel, Selen und Tellur. Die für den Analytiker so wichtigen Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel bieten insofern manches Interessante, als Unterscheidungsreaktionen von Pyrit und Markasit behandelt werden; dagegen wird auf die Pyritanalyse nicht eingegangen, es wird vielmehr auf die analytischen Handbücher verwiesen. Da die Literatur über die Pyritanalyse außerordentlich umfangreich ist, war es wohl im Rahmen des Handbuchs nicht gut möglich, anders vorzugehen. Auf die Vorzüge des Abeggschen Handbuchs haben wir an dieser Stelle[2]) so oft hingewiesen, daß sie einer erneuten Hervorhebung nicht bedürfen. Der Abegg gehört zum unentbehrlichen Bestand der Bibliotheken aller anorganisch interessierten Chemiker. Deshalb ist das Erscheinen einer Lieferung auch jedesmal dankbar zu verzeichnen.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Auflage. 554 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1938. Preis geb. RM. 30.—.

Feigls Tüpfelreaktionen erschienen erstmalig im Jahre 1931[3]). 4 Jahre später kam die erweiterte 2. Auflage[4]) heraus und nun liegt die neu bearbeitete und wesentlich erweiterte 3. Auflage dieses trefflichen Buches vor. Infolge des inzwischen erfolgten weiteren Ausbaues der Tüpfelanalyse hat sich ein Anwachsen des Umfanges nicht ganz vermeiden lassen: dafür bringt das Buch jetzt mehr als 300 ausführliche und mehr als 60 orientierende Angaben über den Nachweis von 140 Elementen, Verbindungen und typischen Atomgruppen sowie Hinweise und 160 Arbeitsvorschriften für die Lösung analytischer Spezialaufgaben,

---

[1]) Journ. Chem., Metall. Mining. Soc. South Africa **35**, 300 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**. II. 2093 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **74**, 345 (1928); **83**, 205 (1931); **86**, 242 (1931); **90**, 45 (1932); **94**, 207 (1933); **98**, 35 (1934); **101**, 116 (1935); **104**, 199 (1936); **110**, 201 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 154 (1931). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 117 (1935).

z. B. Nachweise neben Begleitstoffen, Reinheitsprüfungen, Mineraluntersuchungen. Der theoretische Teil ist um die Abschnitte „Fluorescenzanalyse und Tüpfelreaktionen" und „Löslichkeitsbeeinflussung durch Beschwerungseffekte" sowie durch weitere Beispiele für die Wirksamkeit von Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppierungen bereichert worden. Übrigens finden sich in dem Buch die Ergebnisse zahlreicher neuer Forschungsarbeiten des Verfassers, die noch an keiner anderen Stelle veröffentlicht worden sind und sich auch nicht in den früheren Auflagen finden.

C. J. van Nieuwenburg und Miss G. Dulfer, A short Manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions. 3. Auflage. 96 Seiten. Verlag von D. B. Centens Uitg. Maatschappij (N. V.), Amsterdam-C 1938. Preis hfl. 3.75.

Das vorliegende Buch, dessen erste Auflage[1]) erst vor 5 Jahren erschien und dessen zweite Auflage 2 Jahre später[2]) veröffentlicht wurde, liegt heute bereits in dritter Auflage vor. Im Hinblick darauf, daß die Herausgabe der „Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse" als erster Bericht der Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien der Union internationale de Chimie bevorstand, sind Änderungen nicht vorgenommen worden. Die dritte Auflage ist also ein unveränderter Abdruck der zweiten Auflage, wenn man davon absieht, daß die Abkürzung „cc" durch „ml" ersetzt worden ist. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nicht.

R. Fresenius.

Alkalien. Die Natriumbestimmung mittels Zink-Uranylacetats nach H. H. Barber und I. M. Kolthoff[3]) wird bekanntlich durch die Anwesenheit von Phosphorsäure gestört. Fällt man Phosphorsäure mit Magnesiamixtur, Bleiacetat oder Bariumchlorid, so stört nach O. R. Overman und O. F. Garrett[4]) die hohe Salzkonzentration der zu diesem Zweck zugesetzten Stoffe, da es bei der Bestimmung von etwa 2—8 *mg* Natrium notwendig ist, die Lösung auf 1—2 *ccm* einzudampfen. O. R. Overman und O. F. Garrett verwenden daher Zinkcarbonat zur Entfernung der Phosphor- sowie der Arsensäure. Die hauptsächlich bei der Analyse von Milchaschen verwendete Methode ergab befriedigende Resultate, auch wenn neben 0,05—1 *mg* Natrium im Kubikzentimeter noch 0,2 *mg* Magnesium, 1,5 *mg* Phosphor (als PO_4''') 2.0 *mg* Calcium und 2,5 *mg* Kalium vorhanden waren. Der meist positive Fehler betrug 0,01—0,03 *mg* bei Anwendung von 0,5—5 *mg* Natrium. Auch wenn neben 5 *mg* Natrium und Phosphor noch je 5 *mg* Arsen als Arsenat, Molybdän, Chrom als Chromat, Mangan und Nickel vorhanden waren, stieg der Fehler nicht wesentlich an, während in Anwesenheit von Aluminium und zweiwertigem Eisen offenbar wegen der Adsorption an die Hydroxyde zu wenig Natrium gefunden wurde und die Elemente Barium, Cadmium, dreiwertiges Chrom und Kupfer zu Fremdfällungen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 50 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 125 (1935). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929) und **93**, 101 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 72 (1937).

Anlaß gaben. Zur Durchführung der Bestimmung fügt man zu 10—15 *ccm* der ganz schwach salzsauren Lösung gepulvertes, analysenreines Zinkcarbonat und läßt bei Zimmertemperatur mindestens 6 Stdn. lang oder besser über Nacht stehen. Den abfiltrierten Niederschlag wäscht man 5—6mal mit kaltem Wasser aus und dampft das Filtrat auf das für die Natriumbestimmung erforderliche Volumen ein. Eine dabei entstehende schwache Trübung kann man ohne Schaden für die folgende Natriumbestimmung durch einen Tropfen Essigsäure auflösen. Es ist zweckmäßig, eine Blindprobe in gleicher Weise durchzuführen und etwa gefundenes Natrium in Anrechnung zu bringen.

Die schon verschiedentlich[1]) angewendete Kaliumfällung als Kalium-Silber-Kobaltinitrit haben A. M. Ismail und H. F. Harwood[2]) in einer besonderen maßanalytischen Ausführungsform für die Bestimmung von etwa 0,03—2,0 *mg* Kalium ausgearbeitet. Auch diese Bearbeiter konnten feststellen, daß die von den Fällungsbedingungen und der Konzentration der angewendeten Reagenzien abhängige Zusammensetzung zwischen $KAg_2[Co(NO_2)_6]$ und $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ liegt. Zur Erzeugung eines leicht filtrierbaren Niederschlages fällen sie in einer acetonhaltigen Lösung. Die Ermittlung der Niederschlagsmenge geschieht beim Vorliegen von etwa 0,15—2,0 *mg* Kalium durch Titration des Silbergehaltes mittels Rhodanidlösung, bei noch kleineren Kaliummengen durch maßanalytische Bestimmung des Nitritgehaltes mittels Cerisulfats. Die Anwendung der von Ismail und Harwood angegebenen empirischen Faktoren bedingt eine genaue Innehaltung der Arbeitsvorschriften; zweckmäßig wird man überhaupt seine Arbeitsweise durch Vergleich mit den an bekannten Kaliumsalzlösungen erhaltenen Werten „eichen". Eine gewisse Unbequemlichkeit aller Silber-Kaliumkobaltinitrit-Methoden ist es, daß die Lösungen halogenfrei sein müssen. Die Arbeitsvorschrift lautet: 2 *ccm* einer Lösung, die nicht mehr als 2 *mg* Kalium enthalten soll, werden im Zentrifugengläschen mit einem Tropfen Eisessig angesäuert und mittels eines Glasstabes mit 1 *ccm* 0,7%iger Silbernitratlösung vermischt. Nachdem noch 1 *ccm* 80%iges Aceton unter dauerndem Umrühren hinzugegeben worden ist, wird das Kalium aus der 5 Min. lang in Eis gekühlten Lösung mit 1 *ccm* einer frisch bereiteten 25%igen, ebenfalls eisgekühlten Natriumkobaltinitritlösung unter öfterem Umrühren gefällt, wobei man mit den letzten Anteilen der Fällungslösung den zum Rühren benutzten dünnen Glasstab abspült. Man läßt den Niederschlag 2 Stdn. lang unter Eiskühlung absitzen, zentrifugiert 3 Min. lang mit 3000 Umdr./Min., dekantiert, läßt die letzten Anteile der Lösung durch Umkehren des Röhrchens auslaufen und wischt den oberen Teil des Röhrchens mit Filtrierpapier aus. Zunächst wäscht man nun einmal mit 3 *ccm* 50%igem Aceton, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, zentrifugiert, trennt erneut wie beschrieben und wäscht dann noch 3mal mit je 5 *ccm* 80%igem Aceton in der Weise nach, daß der Niederschlag jedesmal mit 3 *ccm* Aceton gut verrührt und der dazu benutzte Glasstab dann mit 2 *ccm* Aceton ab-

[1]) O. Lutz, diese Ztschrft. **59**, 145 (1920). — [2]) Analyst **62**, 443 (1937).

gespült wird. Für die Silbertitration löst man den Niederschlag in 4 *ccm* Salpetersäure (1:4), erhitzt im Wasserbad, um die Stickoxyde zu vertreiben, kühlt ab, setzt 0,5 *ccm* Eisenalaunlösung hinzu und titriert aus einer in 0,01 *ccm* geteilten Bürette mit einer 0,01 n-Ammoniumrhodanidlösung, von der 1 *ccm* 0,4878 *mg* K entsprechen. Will man den Niederschlag mit Cerisulfat titrieren, so wäscht man ihn zuerst in der oben angegebenen Weise mit 5 *ccm* reinem Aceton und läßt ihn dann vollständig trocknen. Dann wirbelt man die Substanz mit 3 *ccm* reinem Äther auf, beläßt den Glasstab im Gefäß, zentrifugiert, dekantiert erneut und läßt den Äther verdunsten. Nun gibt man einen Überschuß von 0,02 n-CerIV-sulfatlösung und 2 *ccm* 2 n-Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Auflösung im siedenden Wasserbad. Man spült mit etwas 2 n-Schwefelsäure in einen kleinen Erlenmeyerkolben über, kocht nochmals auf, kühlt ab, versetzt mit einem Überschuß von 0,02 n-Ferroammoniumsulfat-Lösung und etwas 0,1%iger wäßriger Erioglaucinlösung und mißt den Ferrosalzüberschuß mit 0,02 n-Cerisulfatlösung zurück. 1 *ccm* davon entspricht hierbei 0,1087 *mg* K. Die angegebenen Zahlen der Beleganalysen zeigen bei der Silbertitration eine größte Abweichung von etwa 1%, bei der Nitrit-Titration liegt im Bereiche von 0,9—0,1 *mg* K und bei Anwendung von 0,02 n-Cerisulfat der Fehler meist unter 0,001 *mg*. Beim Vorliegen von 0,05—0,02 *mg* Kalium verwendet man 0,01 n-Cerilösung und kann dann ebenfalls unter 0,001 *mg* Fehler bleiben. Die Verfasser prüften auch den Einfluß von denjenigen Fremd-Ionen, die in Bodenlösungen zu erwarten sind, und fanden bei der Bestimmung von 0,05 bis 0,2 *mg* Kalium nur −2 bis −4 γ Fehler, wenn neben Kalium je die 5fache Menge an Calcium, Magnesium, EisenII, Mangan, Aluminium und Phosphorsäure (P_2O_5) gleichzeitig nebeneinander anwesend waren. Sie wenden daher ihre Methode auch auf die Kaliumbestimmung in Bodenlösungen an und geben für die Vorbereitung solcher Lösungen folgende Anweisung: 5 *ccm* der Bodenlösung werden in einem kleinen Tiegel mit der gleichen Menge konz. Salpetersäure vermischt und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 3 *ccm* Wasser aufgenommen, mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure erneut abgeraucht und mit einem Uhrglas bedeckt im Luftbad $^1/_2$ Stde. lang auf 130—140° erhitzt. Schließlich bewegt man den in einer Platintiegelzange gehaltenen Tiegel über einer kleinen Flamme so lange, bis der Inhalt geruchlos geworden ist. Der braune Rückstand wird nun mit 2—3 *ccm* heißem Wasser unter Umrühren ausgezogen, die Aufschlämmung nochmals kurz aufgekocht und durch ein dichtes Filter in ein Zentrifugenglas filtriert. Man wäscht Tiegel und Filter sorgfältig mit kleinen Anteilen von Wasser nach, engt die Flüssigkeit im Zentrifugenglas bis auf 2 *ccm* ein, versetzt mit 1 Tropfen Eisessig und verfährt nach der oben gegebenen Vorschrift. Die angegebenen Analysenresultate verschiedener Bodenlösungen lassen erkennen, daß einerseits willkürlich zugesetzte Kaliummengen von 0,1 *mg* innerhalb von 0 bis −4 γ wiedergefunden werden konnten, andererseits auch die Resultate bei ein und derselben Bodenlösung weitgehend unabhängig waren von der verwendeten Menge an Lösung.

G. K. Disstanow[1]) beschreibt die Bestimmung des Kaliums in einem Katalysator der Ammoniaksynthese (mit etwa 1% K_2O und 3% Al_2O_3). Nach dem Ausfällen des Aluminiumhydroxyds und dem Verglühen der Ammoniumsalze wird das Kalium entweder als Kobaltinitrit nach den bekannten Vorschriften gefällt oder maßanalytisch bestimmt. Hierzu gibt man zum Trockenrückstand 0,2 *g* Oxalsäure, löst in möglichst wenig heißem Wasser, bringt wieder zur Trockne und glüht den Rückstand bis zur Zersetzung des Oxalates. Das zurückbleibende Kaliumcarbonat löst man in Wasser, filtriert die Lösung und titriert mit 0,05 oder 0,01 n-Salzsäure und Methylrot als Indikator.

Zu der vor kurzem ausführlich besprochenen Arbeit von R. C. Wells und R. E. Stevens[2]) über die Bestimmung der seltenen Alkalien veröffentlicht J. C. Hillyer[3]) einige Bemerkungen. Es ist nämlich zweckmäßig, bei der Analyse von Mineralien, die viel Caesium enthalten, den angegebenen Trennungsgang etwas abzuändern. Wie die folgende Tabelle

Lösungsmittel	Löslichkeit in Gramm			Verhältnis CsCl/KCl
	KCl	RbCl	CsCl (25°)	
A) 10 *ccm* Wasser	3,08	7,28	12,7	4,1
B) 10 *ccm* 1 Teil konz. HCl, 2 Teile Alkohol	0,0031	0,021	0,31	100,0
C) 0,4 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Alkohol, beide gesättigt mit HCl.	0,0006	0,0027	0,024	40,0

über die Löslichkeit der Alkalichloride zeigt, geht beim Vorliegen von viel Caesium durch das dann notwendige oftmalige Ausziehen mit dem Lösungsmittel C unter Umständen mehr Kalium in Lösung, als wenn man ein- oder zweimal mit Lösungsmittel B auswäscht. Außerdem wird im ersten Falle das Volumen der Lösung zu groß. Im Falle, daß viel Caesium und wenig Kalium vorliegt, benutzt man also besser das Lösungsmittel B. Ist der Kaliumgehalt besonders gering, so unterläßt man es zweckmäßig überhaupt, aus dem Chloridgemisch das Caesium mit einem dieser Lösungsmittel auszuziehen, sondern behandelt das Gemisch von Caesium-, Rubidium- und wenig Kaliumchlorid gleich so, wie es die Vorschrift von Wells und Stevens für das mit der Extraktion in Lösung gebrachte Caesium-Rubidiumchlorid-Gemisch verlangt. C. Mahr.

Kupfer. p-Aminophenol unterliegt in Gegenwart von KupferII- und Chlor-Ionen der Autoxydation. Um diese Reaktion für den Nachweis von zweiwertigem Kupfer zu verwerten, setzen B. M. Bogosslowski und W. S. Krassnowa[4]) zu 200 *ccm* der Analysenlösung 1 bis

[1]) Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 681 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 110 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 416 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 236 (1937). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 751 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4270 (1937).

2 *ccm* 0,5%ige Lösung von p-Aminophenolchlorhydrat und 25—30 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung hinzu. Kupferlösungen färben sich zuerst violett, dann rasch braun. Um die Färbung schneller zu erhalten, kann man mit eingeblasener Luft oxydieren. Wenn nur wenig Lösung verfügbar ist, führt man die Reaktion auf einem Uhrglas durch. Bis zu einer Verdünnung von 1:350000 ist die Farbe noch zu erkennen. Andere Kationen stören die Reaktion nicht. Man kann auch umgekehrt die Anwesenheit von p-Aminophenol auf diese Weise feststellen.

L. M. Jolsson hat früher[1]) ein Schnellverfahren beschrieben, bei dem die Kupferlösungen zuerst mit Ammoniak und Hydrazinchlorid behandelt und dann mit Acetylen gesättigt werden. Die rotgefärbte Lösung wird mit 0,1%iger Kaliumcyanidlösung titriert. Um dieses Verfahren auch für Kupferbestimmungen in Kupfersteinen anwenden zu können, feuchten L. M. Jolsson und P. O. Ferstater[2]) eine Einwage von 0,25 *g* mit einigen Tropfen Wasser an, versetzen mit 0,3 *g* Kaliumchlorat, 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 3 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und warten, bis die stürmische Umsetzung vorüber ist. Dann rauchen sie mit 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) ab und bestimmen das Kupfer in der erwähnten Weise. Die gleichen Verfasser[3]) haben ihr Verfahren auch benutzt, um Flotationsprodukte und Schlacken zu untersuchen, und geben dafür einen Arbeitsgang an.

I. Ubaldini[4]) beschreibt eine Schnellbestimmung für Kupfer in Pyriten, bei der er das Kupfer in essigsaurer-weinsaurer Lösung mit Salicylaldoxim abscheidet. Man löst 1 *g* fein gepulverten Pyrit in einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man nimmt mit konz. Salzsäure auf, verdünnt, filtriert und wäscht nach, bis das Filter kein Eisen mehr enthält. Zum Filtrat gibt man 5 *g* Weinsäure, Ammoniak, bis die Lösung schwach ammoniakalisch ist, und Essigsäure, bis sie wieder schwach sauer reagiert. Man fällt mit einer Lösung, die man herstellt, indem man 1 *g* Salicylaldoxim in 5 *ccm* 95%igem Alkohol löst und mit 80° warmem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Man filtriert durch Filtertiegel, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und trocknet ihn bei 105°. Der Umrechnungsfaktor für die Berechnung des Kupfers beträgt 0,1895.

Bei der Ammoniaksynthese wird eine ammoniakalische Kupferlauge zur Absorption des Kohlenoxyds benutzt. I. I. Strishewski[5]) hat folgendes Verfahren angegeben, um darin das zweiwertige Kupfer und den gesamten Kupfergehalt zu ermitteln: Man füllt 10 *ccm* der Lauge im Meßkolben auf 250 *ccm* auf, pipettiert von dieser Lauge 25 *ccm* in einen Kolben, in dem sich 15 *ccm* 3 n-Schwefelsäure und 15 *ccm* Rhodanid-Jodid-Gemisch (134 *g* Kaliumrhodanid und 20 *g* Kaliumjodid in 1 *l* Wasser) befinden, und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

[1]) Diese Ztschrft. **106**, 157 (1936). — [2]) Non-ferrous Metals (russ.) **11**, 81 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 119 (1938). — [3]) Non-ferrous Metals (russ.) **11**, 107 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 633 (1937). — [4]) Chimica e Industria **19**, 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3680 (1937). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1120 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3373 (1937).

Man säuert eine 2. Probe von 25 *ccm* mit 20 *ccm* 3 n-Schwefelsäure an und oxydiert das einwertige Kupfer mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung. Man setzt so lange zu, bis die Farbe des Permanganats bleibt. Man entfernt das überschüssige Permanganat mit Alkalioxalat, setzt wieder 15 *ccm* des eben erwähnten Rhodanid-Jodid-Gemisches zu und erhält aus der Titration mit Thiosulfat den Gesamtgehalt an Kupfer. Damit sich die zu analysierende Lauge nicht vorzeitig durch den Luftsauerstoff oxydiert, muß sie durch Kohlensäure vor dem Luftzutritt geschützt werden. Will man den Carbonatgehalt ermitteln, so muß dies in einer besonderen Probe geschehen.

W. M. Schallfejew und A. P. Bessabotnowa[1]) benutzen bei der elektrolytischen Kupferbestimmung statt der Platinkathode eine Silberkathode. Man muß allerdings die Oxydhaut auf der Silberelektrode vorher reduzieren, z. B. mit Methylalkohol. Bei den Anoden kann man das Platin durch Platten aus Ceylongraphit ersetzen, wenn man gewisse Voraussetzungen erfüllt. Um Kupfer in elektrolytischen Cyanidbädern zu ermitteln, gibt es drei Möglichkeiten, die B. S. Zybina[2]) näher untersucht hat. 1. Man kann den Komplex durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören. Weil dabei Blausäure frei wird, ist die Arbeit gefährlich und kostet mehr Zeit als die beiden anderen Verfahren. 2. Man kann das Kupfer aus der Cyanidlösung elektrolytisch abscheiden. Nach der Ansicht des Verfassers ist diese Methode ungenau und zeitraubend. 3. Man säuert die Cyanidlösung an, fällt das Kupfer als KupferI-cyanid und bindet die freiwerdende Blausäure mit Formalin, mit dem sie sich zu Oxyacetonitril umsetzt. Man wäscht den Niederschlag aus, oxydiert ihn mit EisenIII-sulfat-Lösung und titriert das gebildete EisenII-sulfat mit 0,1 n-Permanganatlösung. Der Verfasser bezeichnet dieses neueste Verfahren als das einfachste, genaueste und schnellste, weil man in 30 Min. 2—3 Bestimmungen durchführen kann.

Geringe Kupfermengen lassen sich auf Grund der Reaktion mit Tolidin und Rhodaniden erkennen, wie sie Leonid Kuhlberg[3]) beschrieben hat. Leonid Kuhlberg und R. Lirzman[4]) geben nun eine Ausführungsform an, die dazu dienen soll, diese Mengen colorimetrisch zu bestimmen. Man benutzt einen Acetatpuffer vom p_H-Wert 4 (164 *ccm* 0,2 n-Essigsäure und 36 *ccm* 0,2 n-Natriumacetatlösung) zum Auflösen der Probe. Von der so erhaltenen Kupferlösung nimmt man 25 oder 10 *ccm*, setzt 3 *ccm* frisch bereitete 0,5%ige Gelatinelösung und 0,3 *ccm* Tolidinlösung (1% o-Tolidin in Alkohol) zu, rührt um und mischt zum Schluß 0,5 *ccm* 30%ige Ammoniumrhodanidlösung zu. Ist weniger als 0,03 *mg* Kupfer vorhanden, dann wendet man zweckmäßig nur 0,1—0,2 *ccm* der Tolidinlösung an. Der blaue Farbton wird mit einer Färbung verglichen, die auf die gleiche Weise aus einer Kupferlösung mit bekanntem Gehalt her-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1311 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4400 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1310 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108** I, 4400 (1937). — [3]) Mikrochemie **20**, 153 (1936); vgl. diese Ztschrft. **110**, 427 (1937). — [4]) Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, 1251 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3679 (1937).

gestellt worden ist. Zweckmäßig enthält die zu untersuchende Lösung bei diesem Vergleich etwa 80% des Kupfers in der bekannten Lösung. Höhere Temperaturen (über 30°) sind zu vermeiden. Am günstigsten arbeitet man bei 15—20°. Man kann 0,2—0,095 *mg* Kupfer mit einem mittleren Fehler von 4—5% bestimmen, wobei jede Analyse 10 Min. dauert. H. Hölemann.

Cyanid. Die Cyanide können durch Oxydation mit Hypobromit in Cyanate übergeführt werden. Durch jodometrische Messung des unverbrauchten Hypobromits bestimmte J. Golse[1]) in dieser Weise das Quecksilbercyanid. Die unmittelbare Übertragung des Verfahrens auf die Alkalicyanide wird durch die Tatsache verhindert, daß deren Lösungen gemäß der Gleichung: $KCN + 2\,H_2O = HCOOK + NH_3$ stets Ammoniak enthalten, das seinerseits Hypobromit verbraucht. P. Mesnard[2]) bindet daher vorher das Ammoniak durch Zusatz von frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Man verfährt wie folgt: In einem 100 *ccm*-Meßkolben werden 10 *ccm* der zu titrierenden Alkalicyanidlösung mit 20 *ccm* 0,2 n-Natronlauge und 20 *ccm* einer Lösung von 27,1 *g* QuecksilberII-chlorid im Liter versetzt. Man schüttelt, läßt 15 Min. lang verschlossen stehen, füllt auf, schüttelt nochmals gut um und filtriert. In einem Erlenmeyerkolben mit eingeriebenem Glasstopfen werden 50 *ccm* des Filtrates mit 10 *ccm* einer Hypobromitlösung versetzt, die man herstellt, indem man zu 1 *ccm* Brom 10 *ccm* Natronlauge (D 1,33) zugibt und mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. In einen zweiten Kolben bringt man 10 *ccm* der Hypobromitlösung als Blindprobe. Nach 15 Min. langem Stehen gibt man zu beiden Proben 10 *ccm* einer 20%igen Kaliumjodidlösung und 10 *ccm* Salzsäure (1:5). Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Der Unterschied beider Proben ist durch das Cyanid verursacht, wobei 1 *ccm* Thiosulfatlösung 0,00325 *g* KCN entsprechen. Der vom Autor als Beleg angegebene Wert liegt, bei Anwendung von 70 *mg* KCN/10 *ccm*, 1,5% unter dem mit Silbernitrat ermittelten. C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Lina Keil.

Literatur. H. Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Dritter Band: Synthese der Kohlenstoffverbindungen. 1. Teil. Offene Ketten und Isocyclen (zwei Hälften). 1483 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1938. Preis geb. RM. 139.50.

Von dem groß angelegten Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik ist der erste Band „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen" schon in fünf Auflagen erschienen[3]). Der zweite Band „Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen"[4]) ist im Jahre

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 284 (1931). — [2]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 173 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 467 (1931). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 278 (1933).

1933 herausgekommen, und nunmehr liegt in zwei umfangreichen Bänden der erste Teil des dritten Bandes vor, der „der Synthese der Kohlenstoffverbindungen" gewidmet ist. Dieser erste Teil des dritten Bandes, der in zwei Teilen erschienen ist, behandelt die „Offenen Ketten und Isocyclen" auf insgesamt 1483 Seiten. Das erste Kapitel „Aliphatische Verbindungen" ist den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Oxo- und Oxy-Oxoverbindungen gewidmet, das zweite den „Aliphatischen Carbonsäuren", das dritte den „Oxysäuren, Oxosäuren und Oxy-Oxosäuren", das vierte den „Aliphatischen Aminoderivaten". Entsprechend werden die „Isocyclischen Verbindungen" abgehandelt, und zwar im ersten Kapitel die „Cyclischen Kohlenwasserstoffe", im zweiten die „Oxyverbindungen", im dritten die „Oxoverbindungen", im vierten die „Oxy-Oxoverbindungen", im fünften die „Carbonsäuren", im sechsten die „Oxy- und Oxy-Oxocarbonsäuren", im siebenten die „Aromatischen Monoamine" und in den folgenden Kapiteln die übrigen Amine und Aminosäuren. Das vorliegende Buch ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es bisher zwar viele gute Lehrbücher der organischen Chemie gegeben hat, aber kein Werk, das die Methoden der Synthese von Kohlenstoffverbindungen systematisch und erschöpfend behandelt. Unter Synthese versteht der Verfasser alle Vorgänge, die zur Verlängerung oder Verzweigung von Kohlenstoffketten führen, außerdem Ringschlüsse, Ringerweiterungen und -verengerungen, sowie Ringsprengungen. Für jede Körperklasse werden zunächst die Methoden angegeben, die zur Bildung ihrer Vertreter führen. Die „Beschreibung der Synthesen", die Konstitutionsformel, Arbeitsvorschrift, Ausbeutemöglichkeit und andere Angaben enthält, ist zwar nach einem bestimmten Schema möglichst kurz gehalten, aber doch so, daß man danach arbeiten kann, ohne immer auf die Originalliteratur zurückgehen zu müssen. Für jeden Organiker ist das Buch von großem Wert.

Emil J. Fischer, Laboratoriumsbuch für die organischen plastischen Kunstmassen (Preß- und Gußmassen), ihre Roh- und Hilfsstoffe. 96 Seiten. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1938. Preis geb. RM. 8.60.

In einer Zeit, in der die neuen Werkstoffe das größte Interesse beanspruchen, ist das vorliegende Buch, das in der Schriftenreihe „Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien" als Band XXXIV erschienen ist, sehr zu begrüßen, da die Untersuchungsverfahren für derartige Kunstmassen zum Teil in den einzelnen Zeitschriften zerstreut, zum Teil überhaupt noch nicht veröffentlicht worden sind. Behandelt werden hauptsächlich die harten Preß- und Gußmassen, d. h. die gummifreien Isolierpreßstoffe; berücksichtigt werden dagegen nicht die weichgummiähnlichen Kunstmassen, der synthetische Kautschuk, die Massen aus Leim oder Gelatine und die aus Hartwachsen, Metallseifen und anderen Fett- und Ölerzeugnissen hergestellten Kunstmassen. Nach allgemeinen Ausführungen und nach Beschreibung allgemeiner Untersuchungsverfahren werden besprochen die Kondensations-Kunstharze, die Polymerisations-Kunstharze, die Kunstmassen aus Cellu-

loseverbindungen, die bitumenhaltigen Preßmassen und die hartharzhaltigen Preßmassen. Diesem speziellen Abschnitt, der den Hauptinhalt des Buches bildet, folgen noch zwei Kapitel, und zwar eine alphabetische Übersicht über die wichtigeren, zur Herstellung von Kunstharzen und anderen organischen plastischen Massen benutzten Rohstoffe, Hilfs- und Zusatzstoffe, Füll- und Färbemittel und Tabellen, die für die Typisierung und Untersuchung der gummifreien Isolierpreßstoffe usw. von Wert sind. Man darf wohl hoffen, daß das Buch weite Verbreitung findet und bald weiter ausgebaut werden kann, damit auch diejenigen Analytiker, die nicht an der Entwicklung der plastischen Kunstmassen und ihrer Untersuchungsmethoden beteiligt sind, sich auf diesem Gebiet unterrichten und gegebenenfalls nach den Vorschriften arbeiten können.

Joseph B. Niederl und V. Niederl, Micromethods of quantitative organic Elementary Analysis. 271 Seiten. Verlag von John Wiley & Sons, Inc., New York, für London: Chapman & Hall, Limited, 1938. Preis geb. £ —.15.—.

Den Lesern dieser Zeitschrift ist der Name von Joseph B. Niederl wohl bekannt aus der Zeit, als er eine Reihe interessanter mikroanalytischer Arbeiten und wertvolle mikroanalytische Berichte in unserer Zeitschrift veröffentlicht hat. Mit besonderem Interesse ist deshalb das vorliegende Buch zu betrachten, das eine Darstellung der in der quantitativen organischen Elementaranalyse gebräuchlichen Mikromethoden bringt. In dem Buch wird zunächst die Mikrowaage besprochen und das Wägen auf ihr. Es folgen dann Beschreibungen der erforderlichen mikrochemischen Apparate und Hilfsmittel; sodann wird die Vorbereitung und die Einwage von Proben für die Analyse beschrieben. Die Beschreibung der Elementaranalyse nimmt naturgemäß einen besonders breiten Raum ein. Behandelt werden zunächst die Bestimmung von Metallen und Rückständen organischer Verbindungen, die Bestimmung des Wasserstoff-Ions und der Carboxylgruppen, die volumetrische Bestimmung des Aminosäurestickstoffs, die gasometrische Bestimmung des Stickstoffs, die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, der Halogene, des Schwefels, des Phosphors und des Arsens. Ein weiterer großer Abschnitt behandelt die Ermittlung des Molekulargewichts organischer Verbindungen durch Siedepunktserhöhung, durch Gefrierpunktserniedrigung, durch Dampfdichtebestimmung, durch osmotische Analyse. Ein weiterer größerer Abschnitt behandelt die Strukturanalyse der Gase, die Bestimmung der verschiedenen Alkoxygruppen, Alkimidogruppen, Acetylgruppen und die Ermittlung des aktiven Wasserstoffs. Im Anschluß daran werden in den folgenden kleineren Abschnitten in einem Anhang wertvolle Winke und Ratschläge für den Unterricht in der quantitativen organischen Elementaranalyse und für die Einrichtung eines entsprechenden Laboratoriums gegeben. Den Beschluß machen Formeln, Tabellen und Logarithmentafeln. Das Buch ist übersichtlich, anregend und klar geschrieben und läßt immer wieder erkennen, daß der Verfasser seine reichen Erfahrungen in diesem Werk niedergelegt hat. Auch in Deutschland, namentlich in dem Mutterland der Mikroanalyse, in Deutsch-Öster-

reich, wird man das Buch gerne für den Unterricht heranziehen. Eine deutsche Ausgabe des Buches würde dies natürlich sehr erleichtern.

R. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen. Bei der Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen wird nach P. Saarinen[1]) die Vorverbrennung durch rauchende Salpetersäure beim Vorschalten eines mit Glasperlen beschickten Dephlegmators erreicht. Am Schluß wird mit 70%iger Perchlorsäure gekocht und mit Hilfe eines Wasser enthaltenden Glaskölbchens ein stärkeres Kühlen ermöglicht.

Die Mikrobestimmung von Schwefel nach Pregl nimmt J. Aisenstadt[2]) in einem Quarzröhrchen von Friedrich vor. Die Substanz wird im Sauerstoffstrom im Rohr mit Spirale verbrannt. Die Spirale und das Ende des Verbrennungsröhrchens werden mit gesättigter Sodalösung befeuchtet; die Verbrennung wird dann in der üblichen Weise vorgenommen. Der Inhalt des Rohres wird nach der Verbrennung mit destilliertem Wasser in ein Glasgefäß gespült, mit einigen Tropfen Bromwasser, das frei von Schwefelsäure ist, versetzt, zugedeckt und nach 10 Min. mit Salzsäure (D 1,19) angesäuert. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Die Schwefelbestimmung nach Carius führt Aisenstadt folgendermaßen aus. Die Substanz wird in einem Glas (20—22 *mm* hoch) abgewogen und ohne Zusatz von Bariumchlorid verbrannt. Vor dem Abschneiden des Rohrendes wird zur Vermeidung von Schwefelsäureverlusten beim Öffnen das Rohr durch die geöffnete Capillare mit Wasser gewaschen.

Den Schwefel nach dem Halbmikroverfahren nach Carius bestimmt E. P. Clark[3]) auf folgendem Weg. Die zu einem Kügelchen geformte und genau abgewogene Substanz (etwa 25 *mg*) wird unter Zusatz von 0,1 *g* Bariumchlorid mit 0,3 *ccm* rauchender Salpetersäure in einer Bombe zerstört und bei 300° C während 6 Stdn. oxydiert. Das gebildete Bariumsulfat wird, nach dem Auswaschen, in einem Becherglas auf dem Sandbad eingedampft, der Rückstand mit 10 *ccm* 5%iger Salzsäure eingetrocknet und mit Wasser digeriert. Der Niederschlag wird dann in einem Mikro-Platin-Gooch tiegel mit Asbest zur Rotglut erhitzt, mit 5%iger Salzsäure gewaschen und wieder auf Rotglut erhitzt.

Einen Beitrag zur Bestimmung von Schwefel hat D. Buttescu[4]) geliefert. Nach der Verbrennung gelangt das Verbrennungsgas in eine mit 2%igem Wasserstoffsuperoxyd beschickte Waschflasche, an die sich wiederum eine Waschflasche mit 5%igem Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Suomen Kemistilehti **8**, A. 44, 57 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1409 (1935). — [2]) Ind. organ. Chem. (russ.) **2**, 165 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 942 (1937). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 476 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 601 (1936). — [4]) Bull. Chim. pure et appl. **32**, 79 (1930).

anschließt. Nach 15—20 Min. soll die Verbrennung beendet sein. Der Inhalt der Waschflaschen wird in ein Becherglas gegossen und mit Methylorange als Indikator titriert. Bei Anwesenheit von Halogen oder Stickstoff geschieht die Bestimmung auf gravimetrischem Weg. Die gebildeten Schwefeloxyde werden von Mangandioxyd, das auch zum Binden der gebildeten Kohlensäure dient, zurückgehalten. Am Schluß der Arbeit führt Buttescu noch eine Reihe von Substanzen an (z. B. Sulfanilsäure), die, nach seiner Vorschrift untersucht, gute Ergebnisse liefern.

Bei dem Parr-Bombenverfahren zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen verschmelzen M.-Ch. Chiang und Ch.-L. Tseng[1]) ein Gemisch von 0,1—0,2 *g* der zu untersuchenden Substanz mit 0,3—0,4 *g* Milchzucker und etwa 14 *g* Natriumsuperoxyd in einer Parrbombe ohne Zusatz eines Beschleunigers wie Kaliumchlorat oder Kaliumperchlorat. Nachdem das etwa aus dem Gefäß stammende Eisen entfernt ist, wird die Schwefelsäure entweder gravimetrisch mit Bariumchlorid oder volumetrisch mit Benzidin oder mit Kaliumpalmitat bestimmt.

Flüssige organische Substanzen werden zur Bestimmung ihres Schwefelgehaltes nach S. Landa[2]) in einer Lampe verbrannt, flüchtige Stoffe unter Zusatz von 5—15 *ccm* absolutem Alkohol oder Essigester. Die Probe wird in ein unten rundes Fläschchen gewogen, an das ein Hahntrichter angeschmolzen ist. Der Docht steckt in einem durch den eingeschliffenen Glasstopfen führenden und bis zum Boden des Gefäßes reichenden Glasrohr, an dem sich ein auf- und abschiebbarer Metallaufsatz mit Öffnungen zum Einlassen von Luft befindet. Zwei Stifte am Metallaufsatz führen zur Zuleitung des elektrischen Stromes. Sie sind mit Löchern versehen, durch die ein Platinfaden mit Spirale führt, die über dem Ende des Glasrohrs mit einem Strom von 20 Volt zum Glühen gebracht wird. Eine konische Glasglocke am Aufsatz schließt einen Trichter mit gebogenem Glasrohr, das zu den verschiedenen, 40, bzw. 10 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Absorptionsgefäßen führt, hermetisch ab. Zur vollständigen Verdrängung des vorhandenen Schwefels aus Gefäß und Docht werden nochmals zweimal 2—5 *ccm* Alkohol verbrannt. Die gebildete Schwefelsäure wird dann mit 0,1 n-Lauge titriert (Methylorange). Die Bestimmung dauert ungefähr 6 Stdn. Stickstoff ist ohne Einfluß.

Über die Verwendung der Carius-Methode zur Bestimmung von Schwefel in weniger flüchtigen Petroleumölen berichtet eine Arbeit von J. M. Devine und F. W. Lane[3]), die bereits schon vor zehn Jahren erschienen ist, auf die aber der Vollständigkeit wegen an dieser Stelle verwiesen werden soll. Zu einer Bestimmung verwendet man ungefähr 0,25 *g* der Probe, die in ein Glasröhrchen gebracht wird, das sich in einem mit rauchender Salpetersäure beschickten Verbrennungs-

[1]) Sci. Quart. nat. Univ. Peking **1**, 19 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 345 (1936). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 397 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 1720 (1929). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1707 (1928).

rohr befindet. Von großer Bedeutung ist die vollständige Zersetzung der Substanz. Sobald das Verbrennungsrohr zugeschmolzen ist, bringt man das Rohr in den Verbrennungsofen und steigert die Temperatur innerhalb mehrerer Stunden. Nach der Verbrennung spült man den Inhalt des Rohres mit Waschwasser in ein Becherglas (Gesamtvolumen 250 *ccm*). Nach dem Filtrieren und Auswaschen engt man auf 5—10 *ccm* ein und entfernt durch 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad die Salpetersäure. Man nimmt dann mit salzsäurehaltigem Wasser auf [75 *ccm* Wasser + 5 Tropfen Salzsäure (D 1,18)], erhitzt und versetzt tropfenweise mit 10%iger Bariumchloridlösung. Ein völliges Oxydieren der Substanz und ein restloses Entfernen der Salpetersäure führen nach den Angaben von Devine und Lane zu guten Werten.

Zur Bestimmung von Schwefel in gewissen Petroleumprodukten hat E. S. Squire[1]) schon vor einigen Jahren eine schnelle Methode ausgearbeitet, bei deren Anwendung der Schwefelgehalt brennbarer Öle in kurzer Zeit erhalten werden kann. Eine einfache Apparatur wurde hierfür ausgearbeitet, deren Einzelheiten in der Originalarbeit angegeben sind. Das Prinzip der Methode besteht darin, das in einer gewogenen Lampe enthaltene Öl zu verbrennen und die Verbrennungsprodukte in ein mit Natriumcarbonat und Jodstärke versetztes Absorptionsgefäß zu leiten. Nach dem Auftreten der blauen Farbe wird die Flamme entfernt und die Lampe wieder gewogen. Die dem verbrannten Öl entsprechende Menge Schwefel entspricht der verbrauchten Natriumcarbonatlösung, woraus der Prozentgehalt zu berechnen ist. Bei Ölen mit mehr als 0,25% Schwefel ist eine 0,125 n-Natriumcarbonatlösung, die im Liter 38 *g* Kaliumjodid und 5,3 *g* Kaliumjodat enthält, zu verwenden. Für Öle mit niedrigem Schwefelgehalt (0,06—0,25%) eignen sich 0,166 n-Lösungen, mit einem Zusatz von 25 *g* Kaliumjodid und 3,5 *g* Kaliumjodat im Liter. 10 *ccm* 0,125 n-Sodalösung entsprechen 0,001 *g* Schwefel, der in 1 *g* Öl mit 0,1% Schwefel enthalten ist. In bezug auf weitere Einzelheiten sei auf die schon vor einer Reihe von Jahren erschienene Arbeit verwiesen. Lina Keil.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer, J. Großfeld, Handbuch der Lebensmittelchemie. 7. Band. Alkoholische Genußmittel. 828 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis geb. RM. 103.50.

Der 7. Band des von A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans begründeten Handbuchs der Lebensmittelchemie, über dessen bereits

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 466 T (1926).

erschienene Bände eingehend berichtet worden ist[1]), behandelt die alkoholischen Genußmittel. Die alkoholische Gärung ist von B. Bleyer und W. Diemair bearbeitet worden, ebenso das Kapitel Bier. Das Kapitel Wein gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil: Weinbau, Weinbereitung und andere Weinarten hat E. Vogt zum Verfasser, während der zweite analytische Teil und die Überwachung des Verkehrs mit Wein von O. Reichard stammt. Die Abfassung des Kapitels Branntweine lag in den Händen von G. Büttner. Die Deutsche Gesetzgebung hat am Schluß jedes einzelnen Kapitels H. Holthöfer ausführlich behandelt, die ausländische Gesetzgebung über alkoholische Genußmittel am Schluß des Bandes E. Barnes. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sind an dieser Stelle auch die das Ausland betreffenden Angaben über Essig aufgenommen worden. Es ist den Herausgebern, wie man sieht, gelungen, zur Abfassung der einzelnen Kapitel besonders sachkundige Bearbeiter heranzuziehen. Die Schriftleitung für diesen Band lag in den Händen von B. Bleyer. Alle Anerkennung, die den bisher erschienenen Bänden des Handbuches gezollt worden ist, verdient auch der vorliegende Band, der auf derselben Höhe steht.

J. Großfeld, Handbuch der Eierkunde. 375 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis geb. RM. 28.50.

Da die Vogeleier (insbesondere die Hühnereier) zu den wertvollsten menschlichen Nahrungsmitteln gehören, ist es eigentlich erstaunlich, daß man sich früher vom wissenschaftlichen Standpunkt aus mit ihnen kaum abgegeben hat, sondern sie als Nahrungsmittel hinnahm, deren Nährwert man ja wohl kannte und schätzte, mit denen man sich aber im übrigen nicht weiter beschäftigte. Das ist in dem letzten Jahrzehnt anders geworden. Auf den verschiedensten wissenschaftlichen Gebieten sind Forscher heute bemüht, die Erkenntnis dieses Nahrungsmittels und seiner Zubereitung in jeder Hinsicht zu fördern. Es fehlte aber in der Weltliteratur bisher an einem zusammenfassenden Werk über wissenschaftliche Eierkunde. Dieses liegt nunmehr in dem Großfeldschen Handbuch vor. In diesem werden zunächst der physiologische und der morphologische Bau der Eier behandelt und im Anschluß daran die Zusammensetzung der Vogeleier. Von besonderem Interesse ist natürlich der folgende Abschnitt über das Verhalten der Eier bei der Aufbewahrung. Wie viele Eier mögen auch heute noch verderben und dadurch der Volksernährung nutzlos verloren gehen! Wichtig sind auch die Angaben des folgenden Abschnitts über Verdaulichkeit, Nährwert und Genußwert von Eiern sowie über die deutsche Geflügel- und Eierwirtschaft. Hier finden sich auch die gesetzlichen Bestimmungen, die heute in Deutschland in Geltung sind. Den Analytiker interessiert natürlich vor allem der letzte große Abschnitt über die Untersuchung von Eiern und Eiprodukten. Die Lebensmittelchemiker müssen dem Verfasser dankbar dafür sein, daß er sich der Mühe unterzogen hat, das zerstreute Material zu ordnen und in einheitlicher Darstellung in dem Handbuch zusammenzufassen. Das Buch

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 48 (1933); **96**, 223 (1934); **101**, 119 u. 442 (1935); **106**, 225 (1936).

bedarf keiner weiteren Empfehlung für die Lebensmittelchemiker, da sein Verfasser ja allen als führender Wissenschaftler auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie bekannt ist.

A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch, Taschenbuch für die Lebensmittelchemie. Hilfstabellen für die Arbeiten des Chemikers, Lebensmittelchemikers, Gärungschemikers, Fettchemikers, Wasserchemikers und verwandter Berufe. 173 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 8.60.

Als Gegenstück zu den unentbehrlichen und in den meisten Laboratorien eingeführten „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" von Küster-Thiel und zu ihrer Ergänzung ist soeben das Taschenbuch für die Lebensmittelchemie erschienen. Das Tabellenwerk, das dem Andenken dreier führender Männer in der Lebensmittelchemie (J. König, A. Bömer, J. Tillmans) gewidmet ist, die im letzten Jahrzehnt gestorben sind, wird von den im Titel angeführten Kreisen von Fachgenossen um so dankbarer begrüßt werden, als die 1910 erschienenen „Hilfstabellen für Nahrungsmittelchemiker" von A. Kraus und F. Schwenzer vergriffen sind und immer wieder Nachfragen nach diesen Hilfstabellen kamen. Auf Anregung von H. Patzsch und unter seiner Mitarbeit haben nun A. Thiel und R. Strohecker das vorliegende Tabellenwerk zusammengestellt und erläutert. Es ist nun nicht etwa eine Neuauflage des oben erwähnten Buches von Kraus und Schwenzer, sondern ein vollständig neues Werk entstanden, das den Anforderungen der Gegenwart in jeder Weise entspricht. Anlage, Einrichtung und Ausstattung des Buches entsprechen dem Küster-Thiel.

Die Tabellen, denen eine sehr zweckmäßige Einführung vorangeht, sind nach Materien in folgender Weise geordnet: Milch, Wasser und Abwasser, Alkohol, Zucker und Extrakt (oder Wasser), Wein, Fett, Allgemeine Analyse. Durch Druck in Schwarz und Rot sind die Tabellen viel übersichtlicher geworden, so daß ihre Benutzung dadurch sehr erleichtert wird. Quellenangaben am Schluß des Buches lassen erkennen, aus welchen Werken die einzelnen Tabellen entnommen sind. Das Buch wird vielen Chemikern wertvolle Dienste leisten und ihnen ebenso unentbehrlich werden wie der Küster-Thiel.

R. Fresenius.

Untersuchung von Luft. Ein deutsches Patent der I. G.-Farbenindustrie[1]) befaßt sich mit der Registrierung des Staubgehalts in Gasen. Danach werden die suspendierten Staubteilchen auf einem bewegten Film, wie er als Schichtträger in der Photographie Verwendung findet, niedergeschlagen und die dadurch sich ergebenden Trübungen mittels Photozellen und durchfallendem Licht abgetastet.

Über die Bestimmung des Staubniederschlags in der Umgebung von staubauswerfenden Industriewerken berichtet A. Heller[2]). Der Verfasser hat Reihenuntersuchungen vorgenommen,

[1]) D.R.P. 642167; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4138 (1937). — [2]) Gesundheits-Ing. **60**, 213 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4536 (1937).

bei denen er zur Ermittlung von Grad und Reichweite der Staubeinwirkung die im Verlauf von 1 Stde. auf einem mit Glyceringelatine-Klebschicht versehenen Objektträger niedergeschlagenen Teilchen der Größe nach und gewichtsmäßig mit Hilfe von Dauergeräten bestimmte.

Zur Bestimmung von Allylsenföl in Luft empfehlen M. S. Gerschenowitsch, R. S. Belowa und I. A. Ssamarzewa[1]) folgende Verfahren: 1. Durch 3 Waschflaschen, die mit 0,1 n-Silbernitratlösung und 5 *ccm* 10%igem Ammoniak beschickt sind, wird nach Erwärmen der Flaschen auf 80° die Allylsenföl enthaltende Luft mit einer Geschwindigkeit von 2 *l* je Stde. durchgeleitet. Nachdem 8—12 *l* hindurchgegangen sind, werden die Waschflaschen noch 30 Min. auf 80° erwärmt. Man läßt dann erkalten, füllt auf 100 *ccm* auf und gibt einige Tropfen konz. Salpetersäure und 1 *ccm* 10%ige Ferriammoniumsulfatlösung zu. Der Silberüberschuß wird mittels Rhodanids zurücktitriert. 2. Bei einem zweiten Verfahren wird die Luft mit einer Geschwindigkeit von 7 *l* je Stde. durch 3 mit 95%igem Alkohol beschickte Waschflaschen geleitet, wobei die beiden ersten Flaschen auf 40—45° erwärmt werden. Dann gibt man Silbernitrat und Ammoniak zu und arbeitet wie oben beschrieben.

Zur genauen Bestimmung von Kohlendioxyd in Luft hat J. G. Waugh[2]) einen Apparat konstruiert, der die Kohlendioxydbestimmung in 2,5 *l* Luft, deren Kohlendioxydgehalt 65—125% desjenigen von normaler Luft ausmacht, erfassen läßt, und zwar mit einem möglichen Fehler von durchschnittlich 1%. Der Apparat bedient sich des Leitfähigkeitsprinzips unter Verwendung eines Absorptionsgefäßes, das gestattet, in der Minute aus 350 *ccm* Luft das Kohlendioxyd mittels 50 *ccm* 0,0049 n-Natronlauge zu binden. Die Natronlauge enthält 0,4% n-Butylalkohol zur Herabsetzung der Oberflächenspannung. R. Strohecker.

Untersuchung von Seifen. Einen Beitrag zur Analyse der Feinseifen hat Cl. Bauschinger[3]) geliefert. Der Verfasser weist nach, daß die Differenz von Gesamtalkali und gebundenem Alkali selbst bei reinen fettsauren Salzen, die keine Zusätze aufweisen, nicht identisch ist mit dem freien Alkali. Stellt man nach den üblichen Methoden (Deutsche Einheitsmethoden von 1930) eine Fettsäurebilanz auf, so wird vielfach ein Zuviel an freiem Alkali gefunden, da auf die Flüchtigkeit der niederen Fettsäuren während der Zersetzung zu wenig Rücksicht genommen wird, obwohl der Verdampfungsverlust bei der Zersetzung ebenso groß ist wie beim Trocknen. Da bei der Zersetzung ein längeres Erwärmen stets notwendig ist, so ist die Benutzung von Rückflußkühlung nicht zu umgehen. Die Bestimmung des freien Alkalis und des kohlensauren Alkalis in Feinseifen sollte stets auf direktem Weg ausgeführt werden.
R. Strohecker.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der alkalischen Bestandteile von Backpulvern sowie von Waschlösungen aus Alkaligemischen be-

[1]) Journ. angew. Chem. (russ) **9**, 1547 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4536 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 96 (1937). — [3]) Fette u. Seifen **44**, 250 (1937).

schreibt L. L. Little[1]). Der Verfasser behandelt einen aus 6 Titrationen bestehenden Analysengang zur Bestimmung von Natronlauge, Soda, tertiärem Natriumphosphat und Natriumsilicat. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Fresenius.

Cellulose. Über die verschiedenen Analysenmethoden zur Messung des Abbaus der technischen Cellulosen, die für die Nitrierung oder Acetylierung bestimmt sind, bringt L. Brissaud[2]) eine kritische Besprechung.

a) Die Silberzahl nach K. Goetze[3]): Die Reaktion ist nicht nur von den ursprünglich vorhandenen reduzierenden Gruppen abhängig, sondern auch von solchen, die bei der Reaktion durch Abbau entstehen. Genau gleichmäßiges Arbeiten ist daher unbedingt nötig; deshalb wird folgende abgeänderte Methode empfohlen: Man übergießt 2,5 *g* Cellulose mit 50 *ccm* einer Lösung von 10 *g* Silbernitrat und 7 *g* Natriumacetat/*l* und beläßt 1 Stde. lang auf 100° C, kühlt mit kaltem Wasser ab, saugt ab, wäscht, löst das Silber in 40%iger Salpetersäure und titriert mit Rhodankalium und Eisenalaun.

b) Die Jodzahl: Der Verfasser bespricht das Verfahren von M. Bergmann und H. Machemer[4]) und seine Anwendung auf verschiedene Cellulosen. Die Jodzahl ist zur Cellulosebestimmung brauchbar, auch wenn Lignin und Abbauprodukte die Resultate beeinflussen. Es wird folgende verbesserte Arbeitsweise vorgeschlagen: Man übergießt 2,7 *g* lufttrockene Fasern im Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 75 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, schüttelt $^1/_2$ Stde. lang, säuert mit 5 *ccm* 10%iger Schwefelsäure an und titriert mit Thiosulfat zurück. Der Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung für 1 *g* Cellulose ist die Jodzahl.

c) Die Kupferzahl: Nach eingehender Literaturübersicht und Kritik des Verfahrens von A. Koehler und M. Marqueyrol (H. Braidy)[5]) wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen: Die Cellulose wird wie üblich behandelt und die schnell abgekühlte Lösung durch ein Glasfilter Schott 3 G 3 abfiltriert; die Waschwässer filtriert man durch Papier nach, wäscht 4—5mal mit lauwarmem Wasser, bis die Waschwässer Permanganat nicht mehr reduzieren. Es werden die Fehler für die Kupferzahl durch Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf Zucker und Polysaccharide besprochen. Die beschriebene Methode gibt gute Werte.

d) Bestimmung der α-, β- und γ-Cellulose; der Kalilauge-Index (Kochen mit 10%iger Kalilauge während 3 Stdn.). Die Methylen-

---

[1]) Journ. Dairy Sci. **20**, 93 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4171 (1937). — [2]) Rev. univ. Soie Text. artif. **10**, 441, 501, 567, 631, 695, 761 und **11**, 75, 139, 269; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1639 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 363 (1933). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 385 (1933). — [5]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **10**, 349 (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **97**, 133 (1934).

blauzahl gibt an, wieviel Millimol-Gramm Methylenblau von 100 *g* Cellulose absorbiert werden. Man arbeitet mit einer 0,004 n-Methylenblaulösung bei genau festgelegtem p_H-Wert und titriert das unverbrauchte Methylenblau mit einer Lösung von Naphtholgelb S. Das Methylenblau fixiert sich hauptsächlich am Lignin, doch konnte eine gesetzmäßige Beziehung zur Jod- und Kupferzahl nicht festgestellt werden.

Über die Hemicellulose und ihre Bestimmung in der Alkalicellulose der Viscoseherstellung berichtet F. Castellani[1]): Man behandelt 10 *g* Alkalicellulose im Becherglas 10 Min. lang mit 100 *ccm* Wasser unter Umrühren, filtriert die α-Cellulose ab, wäscht mit Wasser nach, trocknet 4 Stdn. bei 100° C und wägt: Ausbeute 27,32%. Filtrat und Waschwasser füllt man auf 1 *l* auf, erwärmt 100—200 *ccm* davon mit 20 *ccm* 10%iger Kaliumdichromatlösung und 15 *ccm* konz. Schwefelsäure 5 Stdn. lang auf 100° C, füllt dann auf 500 *ccm* auf und titriert 50 *ccm* davon nach Zusatz von 7—8 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung und 5 *ccm* verd. Salzsäure gegen Stärke mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung. Man führt einen blinden Versuch unter Einhaltung gleicher Konzentrationen aus: Differenz der beiden Titrationen in *ccm* × 0,6753 = % Hemicellulose (bei Anwendung von 100 *ccm* Substanz).

Über die Bestimmung der Cellulose im Regenerat veröffentlichen J. Cherasskowa und J. Paramonowa[2]) folgendes: Die Methode von A. Kiesel und N. Semiganowski[3]) ist der Acetylierungsmethode (amerikanische Schnellmethode) vorzuziehen. Cellulosebestimmung nach der Kupfer-Ammoniakmethode: Eine feinzerschnittene Probe des Kautschukregenerats (0,5 *g*) wird mit 10 *ccm* einer siedenden Mischung gleicher Teile Aceton und Chloroform extrahiert, der Rückstand mit 25 *ccm* Schweitzerreagens über Nacht verschlossen stehen gelassen, dann die Lösung durch einen Goochtiegel abgegossen und 4mal mit dem Reagens ausgewaschen. Im Filtrat wird die Cellulose mit Alkohol und Säure ausgefällt.

Eine Methode zur Bewertung der schädlichen und weniger schädlichen Harzbestandteile von Faserstoffen, Holz, Zellstoff teilt G. N. Konopatzki[4]) mit. Zu dieser Bestimmung werden diese etwa 24 Stdn. einerseits mit kochender 0,1 n-$Ba(OH)_2$-Lösung, andererseits mit 0,1 n-Natronlauge extrahiert und die mit Salzsäure neutralisierten Auszüge mit einem Gemisch von 3 *ccm* 0,25%iger Malachitgrünlösung, 2 *ccm* 5%iger Bariumchloridlösung und 15 *ccm* Wasser gefällt.

Eine neue Methode der Lintersauswertung nach der Faserreife und der Ausbeuteberechnung der Cellulose beim Kochen entwickelt A. P. Sakoschtschikow[5]): Etwa 1 *g* Baumwollefasern (Linters, Durchschnittsprobe) benetzt man mit Alkohol, preßt ab und hält

[1]) Boll. Reparto Fibre tess. veget. R. Staz. sperim. Ind. Carta Fibre tess. veget. **31**, 284 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3021 (1936). — [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **10**, 432 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2244 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 139 (1934). — [4]) Mater. zentr. wiss. Forsch. Inst. Papier-Ind. (russ.) 1935, Nr. 1, 151 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3861 (1936). — [5]) Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1197; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1640 (1936).

5 Min. in 50 *ccm* 18%iger Natronlauge bei Raumtemperatur, wäscht mit Leitungswasser auf einem Filtersieb, preßt ab, trägt in 100 *ccm* einer siedenden 1%igen Kongorotlösung ein und färbt damit 10 Min. lang, wäscht aus und trägt die Fasern parallel auf ein mit Glycerin befeuchtetes Objektglas, benetzt mit 3 Tropfen Glycerin und deckt mit einem Deckgläschen ab, worauf man bei 100—150facher Vergrößerung beobachtet. Das Ergebnis der Bestimmung der Reife wird folgendermaßen ausgedrückt: Reife Fasern (zylindrisch, grellrot) a%; nicht ausgereifte (grellrot, ungleichmäßig) b%; unreife Fasern (blaßrosa) c%; tote Fasern (farblose flache Bänder d%. Zur mikroskopischen Beobachtung sind insgesamt 250 bis 300 Fasern zu verwenden. Für die Verunreinigung der Linters ist eine Korrektur (Z) zu verwenden. Die Celluloseausbeute (x) beim Kochen der Linters im Autoklaven mit Natronlauge ist gleich:

$$x\,(100—Z).100; \quad (a + b + c + d = x).$$

Für die Bestimmung von Linters in Baumwollsaat und von Cellulose in den Hülsen bringen R. S. Kinney und G. S. Jamieson[1]) eine neue Methode: Bestimmung des Lintersanteiles I: 50 *g* Baumwollsaat II werden in einen Blumentopf, dessen Wandungen 3 *ccm* konz. Salzsäure absorbiert haben, eingebracht, mit einem Glasbecher bedeckt und 1 Stde. im Trockenkasten auf 130° C erwärmt. Nach dem Abkühlen und Wägen wird der Lintersanteil I in einem 10 Maschensieb mit einem Gummistopfen abgerieben. Der Gewichtsverlust der trockenen abgerauchten Saat gibt das Gewicht des trocknen Lintersanteils I in der Saat an. Die Baumwollsaat II verliert bei 3½stündigem Kochen mit 8%iger Natronlauge zwischen 58 und 59% ihres Gewichts. Reine Baumwolllinters verlieren durch die gleiche Behandlung 6,6%. Aus dem Feuchtigkeitsgehalt der Hülsen und dem Gewichtsverlust durch Behandlung mit Alkali kann der Schalengehalt sowie der Lintersanteil berechnet werden: $58{,}7\,x + 6{,}6\,y = 100$ (L—M). Darin ist: M = % Feuchtigkeit der Hülsen; L = % Gewichtsverlust der Hülsen nach alkalischer Behandlung x = % trockne Schalen und y = % trockne Linters in den Hülsen.

Über eine neue Methode zur Bestimmung der substantiven Farbstoffe auf der Faser und der Adsorptionsfähigkeit von Cellulosematerial teilt Hanns Schmidt[2]) mit: Die von Ratelade und Tschetvergoff[3]) veröffentlichte Methode beruht auf der quantitativen Desorption des substantiven Farbstoffs vom gefärbten Material mit einer wäßrigen Pyridinlösung und nachfolgender colorimetrischer Untersuchung des gewonnenen Auszugs. Man arbeitet am besten mit einer 10%igen Pyridinlösung bei 85° C wie folgt: In eine Reihe von Reagensgläsern von 25—30 *ccm* Inhalt kommen 0,06—0,12 *g* gefärbter Faser, die je nach Tiefe der Färbung mit 5 oder 10 *ccm* 10%iger Pyridinlösung übergossen werden. Alle Reagensgläser kommen für 20—30 Min. in ein Wasserbad, das vorher auf 85° C gebracht worden ist und bei dieser Temperatur gehalten wird. Ein Gewichtsverlust an Lösung entsteht dabei

[1]) Oil and Soap **13**, 139 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3018 (1936). — [2]) Deutsche Färberzeitung **72**, 15, 23, 32 (1936). — [3]) Rev. Gen. Mat. Color 1928, S. 302.

nicht. Nach Beendigung des Erwärmens und des Vorgangs der Desorption des Farbstoffs wird die an den Wänden der Zylinder niedergeschlagene Feuchtigkeit mit derselben Lösung durch Neigen und Drehen der Gläser abgespült, die Faser herausgenommen und die verbliebene Lösung colorimetriert, nachdem man sich überzeugt hat, daß die sofort mit kaltem, destilliertem Wasser abgespülten Fasern völlig entfärbt sind. Das Entfärben von Baumwolle und von mercerisierter Baumwolle verläuft meist schwieriger als bei der Viscosefaser und nicht immer zu Ende, weshalb man eine höhere Pyridinkonzentration von 20—25% anzuwenden hat. Zum Colorimetrieren verwendet man ein gutes Colorimeter (Leitz), am besten ein photoelektrisches; die Farblösungen sollen durchaus klar und durchsichtig und auf Zimmertemperatur abgekühlt sein; sie sollen etwa 0,02—0,03 *g* Farbstoff/*l* enthalten. Man verwendet Normalfarbstofflösungen in Pyridinlösung gleicher Konzentration. Die Ergebnisse drückt man in % des Farbstoffs vom Fasergewicht aus oder in Kennzahlen der Faseradsorption nach der Formel: A = % der Adsorption × 100. Die Arbeit schließt mit den Hinweisen auf die Bedeutung der Methode für das Studium der Theorie des Färbens, der Adsorptionseigenschaften der Fasern (auch in Mischgeweben) und der Farbgemische.

Die Messung der Viscosität von Acetylcellulose für Flugzeuglack haben R. Shinoda und E. Inagaki[1]) studiert, insbesondere die Wahl eines geeigneten Viscosimeters, die Fehler bei den Bestimmungen, Beschreibung der sogenannten „Strukturviscosität" der Acetylcellulose und die Erprobung der Viscosimeter nach Vogel-Ossag, nach Lawaczek und mit Kugelfall. Als geeignet bezeichnen sie das Viscosimeter nach Wo. Ostwald. Messungen mit letzterem Instrument mit variabler Flüssigkeitshöhe und dem Viscosimeter nach Vogel-Ossag mit verschiedenen Rohrdurchmessern zeigten, daß eine „Strukturviscosität" bei Acetylcellulose nicht vorliegt. Das Kugelfallviscosimeter scheint für Acetylcelluloselösungen, auch in hohen Konzentrationen, ungeeignet; alle anderen Viscosimeter stimmen innerhalb 1% überein.

Zur Cellulosebestimmung nach dem modifizierten Einstufenverfahren bei erhöhter Temperatur bemerken Y. C. Tang und W. H. Yen[2]) folgendes: Das Einstufenverfahren von E. Schmidt, Y. C. Tang und W. Jandebeur[3]) wurde durch Erhöhung der Chlordioxydkonzentration von 0,25% auf 1,5%, der Pyridinkonzentration von 0,55% auf 1,5% und der Temperatur von 18° C auf 40° C abgeändert und damit die Aufschlußdauer eines gemahlenen Weizenstrohs (40—60 Maschen-Sieb) bis zur negativen Phloroglucinreaktion auf Lignin von 10 Tagen auf 3 Stdn. herabgesetzt, ohne daß die Ausbeute an völlig pentosan- und ligninfreier Cellulose eine Änderung erfahren hätte. Dabei wurde im Hinblick auf die chemische Natur des Chlordioxyds von einer weiteren Temperaturerhöhung abgesehen und nachgewiesen, daß eine Erhöhung der

[1]) Cellulose Industry **12**, 42 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4054 (1936). — [2]) Cellulosechemie **17**, 21 (1936). — [3]) Cellulosechemie **12**, 201 (1931); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **109**, 289 (1937).

Konzentration des Chlordioxyds zwecks weiterer Abkürzung der Arbeitszeit die Celluloseausbeute schädigt[1]). K. Fresenius.

Analysen-Schnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement. Der Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten hat drei Preisausschreiben veranstaltet, von denen das zweite sich an die Analytiker wendet, „um eine in der Silicatanalyse seit langem bestehende Lücke zu schließen, die besonders in letzter Zeit sich störend bemerkbar gemacht hat, da die Ergebnisse der Forschung dazu geführt haben, dem Verhältnis des Eisenoxyds zur Tonerde im Zement ganz besondere Beachtung zu schenken".

Die Lösung des Preisausschreibens soll einen Analysengang bringen, der die Tonerde direkt, also nicht aus der Differenz, bestimmt und bei gleicher Genauigkeit wesentlich weniger Zeit in Anspruch nimmt als der heute gebräuchliche Gang der Normenanalyse. Unsere Leser finden nähere Einzelheiten im Anzeigenteil dieses Heftes. Der Termin für die Einreichung von Bewerbungsarbeiten ist der 31. Dezember 1938. Diese sind an den Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten, Misburg bei Hannover[2]) einzusenden, und zwar unter einem Kennwort. Dem Preisgericht gehören an die Herren W. Biltz, W. Eitel, L. Krüger, Nakonz, R. Kneisel, G. Haegermann, W. Dyckerhoff, C. Prüssing. Es ist zu hoffen, daß das Preisausschreiben Erfolg hat und dem Fortschritt in der technischen Analyse dient, so wie seinerzeit das erste elektroanalytische Verfahren der Kupferbestimmung von C. Luckow[3]) gelegentlich eines Preisausschreibens bekannt geworden ist. R. Fresenius.

---

[1]) Y. C. Tang und H. L. Wang, Cellulosechemie **16**, 57 (1935). — [2]) Dort sind auch die näheren Bedingungen zu erhalten. — [3]) Mansfeldsche Ober-Berg- und Hütten-Direktion in Eisleben, diese Ztschrft. **11**, 1 (1872).

Die titrimetrische Bestimmung von Cero- neben Cerisalzen.

Von

Ludwig Weiß und Hans Sieger.

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 21. April 1938.]

Bei der Ausarbeitung von Methoden zur Trennung der seltenen Erden waren wir häufig gezwungen, Cerisalze neben Cerosalzen zu bestimmen. Die für diesen Zweck durchgeführten analytischen Untersuchungen sollen im folgenden kurz beschrieben werden. Es war dabei notwendig, die bekannten Methoden einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen.

Die älteren Methoden zur Cerbestimmung[1]) nehmen auf die Ermittlung von Cero- neben Cerisalz keine Rücksicht; man oxydiert vielmehr vorhandenes Cerosalz nach verschiedenen Verfahren und ermittelt durch Reduktion das gesamte CerIV; in einer besonderen Probe bestimmt man das ursprünglich vorhandene CerIV; die vorhandenen Ceromengen findet man somit aus der Differenz.

Die Oxydationsmethoden haben nicht voll befriedigt, Verbesserungsvorschläge und neue Verfahren sind deshalb veröffentlicht worden. Wir haben sie nachgeprüft und berichten im folgenden darüber.

Der Übergang von CerIV zu CerIII verläuft nach E. Baur und A. Glässner[2]) mit 1,57 Volt (bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode), erfolgt also mit erheblicher Energie. Cerisalze sind deshalb in saurer Lösung bestrebt, in Cerosalze überzugehen. Anders liegen die Verhältnisse in alkalischem Medium, in dem Cerohydrat bekanntlich schon durch Luft bei Zimmertemperatur in Cerihydrat, durch Wasserstoffsuperoxyd sogar in Cerperoxydhydrat übergeht.

Grundsätzlich sind zu berücksichtigen die Zersetzlichkeit des Cerichlorids, die mangelhafte Koch- und Lichtbeständigkeit der Cerisalze und ihre kolloiden Eigenschaften. Beim Arbeiten in der Kälte (nicht über $+ 20^0$) treten nach unseren Feststellungen diese Zersetzungserscheinungen der sauren Cerilösungen nicht auf.

---

[1]) R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren (1912). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. 9, 534 (1903); Mühlbach, Dissertation, München 1903.

Die zur Reduktion von CerIV bzw. die zur Oxydation von CerIII zur Verfügung stehenden Verfahren sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

I. Bestimmung von Ce_{IV} durch Reduktion mit

1. Wasserstoffsuperoxyd,
2. Arsentrioxyd[1]),
3. Ferrosulfat,
4. Jodwasserstoffsäure: a) nach J. Štěrba-Böhm und V. Matula[2]), b) nach D. Lewis[3]),
5. Kaliumferrocyanid.

II. Bestimmung von Ce_{III} durch Oxydation mit

1. Bleisuperoxyd in salpetersaurer Lösung nach A. Job[4]),

2a. Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung nach G. v. Knorre[5]),

2b. Kaliumpersulfat in alkalischem Medium nach Štěrba-Böhm und Matula[6]), Kaliumpersulfat in alkalischem Medium mit Nickelsalz-Zusatz nach R. Lang und J. Zweřina[7]),

3. Wismuttetroxyd in salpetersaurer Lösung nach A. Waegner und A. Müller[8]),

4. Chromtrioxyd in mineralsaurer Lösung mit Arsentrioxyd und Metaphosphorsäure nach R. Lang[9]),

5. Kaliumferricyanid: a) in alkalischem Medium nach Ph. E. Browning und H. E. Palmer[10]), b) in Kaliumcarbonatlösung mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung nach O. Tomiček[11]).

Bei den Verfahren 1 bis 4 wird die Gesamtmenge von CerIV ermittelt aus dem Verbrauch an Reduktionsmittel; nur bei der Methode 5 wird das CerIII direkt bestimmt durch Titration des erzeugten Ferrocyansalzes (5a) mit Kaliumpermanganat bzw. durch den Verbrauch an Ferricyankalium (5b).

I. Reduktion von CerIV.

1. Mit Wasserstoffsuperoxyd: Cerilösungen mit zu niedrigem Gehalt an freier Säure geben mit 0,1 n-Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen

---

[1]) Ph. E. Browning, Ztschrft. f. anorg. Chem. **22**, 297 (1900). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 400 (1925); vgl. diese Ztschrft. **98**, 441 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1401 (1937). — [4]) Compt. rend. **128**, 101 (1899); siehe auch W. Gibbs, diese Ztschrft. **3**, 397 (1864); Americ. Journ. Science (Silliman) [2] **37**, 354 (1864). — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **10**, 685 u. 717 (1897); vgl. diese Ztschrft. **42**, 448 (1903); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1924 (1900). — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 400 (1925); vgl. diese Ztschrft. **98**, 441 (1934). — [7]) Diese Ztschrft. **91**, 5 (1933). — [8]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 282 u. 1732 (1903). — [9]) Diese Ztschrft. **97**, 395 (1934). — [10]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **59**, 71 (1908); vgl. diese Ztschrft. **58**, 360 (1919). — [11]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 410 (1925); vgl. diese Ztschrft. **98**, 444 (1934).

Trübungen, die Cerisalz enthalten, das somit der Reduktion entzogen wird; man findet also zu niedrige Werte. Die Lösung muß wenigstens zweifach normal sauer sein. Beim Verdünnen mit der zehnfachen Wassermenge darf noch keine hydratische Fällung von basischem Salz eintreten. Z. B. gab eine schwach trübe Lösung von Cerisulfat den Wert 0,1189 *g* CeO_2, der nach Beseitigung der Trübung mit Salpetersäure auf 0,1247 *g* CeO_2 stieg.

Salpetersaure Lösungen sind überhaupt nicht genau zu titrieren; die Werte fallen viel zu niedrig aus. Außerdem ist die Menge der freien Säure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) von Einfluß, und zwar betragen beispielsweise die Werte bei 4 n-Säure nur etwa 85% von den bei 2 n-Säure erhaltenen. Außerdem ist die angewendete Menge des CerIV-salzes von Einfluß, und zwar in der Weise, daß in schwefelsauren Lösungen die Werte höher, in salpetersauren aber niedriger ausfallen, ebenso bei doppelten Substanzmengen. Auch das Alter der Lösungen, besonders bei Nitraten, ist von Bedeutung. Die Zahlenangaben der nachstehenden Tabelle lassen diese Verhältnisse deutlich erkennen:

Basisches Cerisulfat nach dem Lösen in Säure sofort titriert	Schwefelsäure	Salpetersäure
2 n-Säure; 25 *ccm* Lösung I gefunden	0,0697 *g* CeO_2=100 %	0,0680 *g* CeO_2= 97,6%
2 n-Säure; 50 *ccm* Lösung I gefunden	0,1412 *g* CeO_2=202,6%	0,1342 *g* CeO_2=192,5%
4 n-Säure; 50 *ccm* Lösung I gefunden	0,1195 *g* CeO_2=171,6%	0,1161 *g* CeO_2=166,5%
2 n-Säure; 25 *ccm* Lösung II gefunden	27,88% CeO_2	27,18% CeO_2
2 n-Säure; 50 *ccm* Lösung II gefunden	28,06% CeO_2	26,87% CeO_2

Es wurde stets sofort nach Herstellung der Lösungen titriert, weil bei längerem Stehen (über Nacht) festgestellt worden war, daß die Werte zu niedrig ausfallen (0,5—1% Verlust). Die oben angeführten Werte lassen die Ungenauigkeit der Wasserstoffsuperoxyd-Titration von CerIV erkennen.

2. Mit Arsentrioxyd: R. Lang[1]) hat zuerst die Titration der arsenigen Säure mit Permanganat durch Zusatz einer Spur Jod ermöglicht. H. H. Willard und Philena Young[2]), sowie E. H. Swift und C. H. Gregory[3]) haben das Jod durch Chlorjod ersetzt und die Titration

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); vgl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1322, 1334, 1368, 1372 (1928); vgl. diese Ztschrft. **79**, 360 (1930). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 901 (1930); vgl. diese Ztschrft. **88**, 284 (1932).

auf CerIV ausgedehnt und auch den Waldenschen Indikator (o-Phenanthrolin-hydrochlorid-Ferrosulfat) für die Cer-Titration eingeführt. K. Gleu[1]) hat an Stelle von Jod oder Chlorjod das Osmiumtetroxyd (OsO_4) empfohlen.

Arsenige Säure wurde als Urtitersubstanz eingewogen und später als 0,1 n-Lösung verwendet. Zwei verschiedene Lösungen von Cerisulfat (1 und 2) wurden eingestellt mit Arsentrioxyd unter Zusatz einmal von Chlorjod, das andere Mal von Osmiumsäure; zum Vergleich wurden diese Lösungen mit Ferrosulfat bzw. mit Wasserstoffperoxyd titriert. Des einfacheren Vergleiches halber wurden die erhaltenen Zahlenwerte auf Normalität umgerechnet; sie finden sich in der folgenden Tabelle.

	Arsenige Säure Katalysator: Chlorjod	Arsenige Säure Katalysator: Osmiumsäure	$FeSO_4$	H_2O_2
Etwa 0,1 n-Cerisulfatlösung 1: eingewogen 0,15 *g* As_2O_3	0,1071 n	0,1077 n	0,1080 n	—
Etwa 0,1 n-Cerisulfatlösung 2: eingewogen 0,15 *g* As_2O_3	0,0975 n	0,0981 n	—	0,0975 u. 0,0966 n

3. Mit EisenII-sulfat: Salpetersäure bzw. Nitrate dürfen nicht anwesend sein. Die Titration erfolgt mit Redox-Indikator (Blau auf Rot). Wir verwendeten Klavierdraht, lösten unter Bunsenventilschutz und kontrollierten stets mit Permanganat. Der Umschlag CerIV ⟶ CerIII ist äußerst scharf und die Werte stimmen sehr gut überein. Dieses Reduktionsverfahren kann daher bestens empfohlen werden.

4. Mit Jodwasserstoffsäure: Die Bunsensche Destillations-Methode[2]) kommt hier nicht in Frage; sie ist bekanntlich nicht einmal für Gemische der seltenen Erden anwendbar[3]).

4a. Nach Štěrba-Böhm und Matula: CerIV kann man mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung wie EisenIII reduzieren und das freiwerdende Jod mit Thiosulfat titrieren. Es ist notwendig, in nicht zu konzentrierter Lösung zu arbeiten, damit die Verluste durch verdampftes Jod vermieden werden.

Verwendet man nach einem Vorschlag von I. M. Kolthoff, H. A. Laitinen und J. J. Lingane[4]) bei 125° getrocknetes Jodkalium als Urtitersubstanz, so kann man auch die 0,1 n-CerIV-sulfatlösung damit einstellen.

[1]) Diese Ztschrft. **95**, 307 (1933). — [2]) Ann. der Chem. **86**, 265 (1853). — [3]) Siehe Meyer und Hauser, a. a. O. S. 240/241. — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 431 (1937).

Eine etwa 0,1 n-CerIV-sulfatlösung lieferte

mit Kaliumjodid den Faktor	0,970,
mit Wasserstoffsuperoxyd	0,9746,
mit Arsentrioxyd	0,9747.

4b. Nach D. Lewis: Setzt man bei der Jodtitration noch Aceton hinzu, so erhält man selbst bei Anwendung von frisch über Permanganat destilliertem Aceton zu niedrige Werte; im obigen Fall wurde der Faktor 0,9624 gefunden.

Es wird also etwas mehr Cer verbraucht als dem theoretischen Verhältnis von 1 Jod:2 Cer entspricht.

5. Mit Kaliumferrocyanid: Nach Angabe von Mercks Werbeschrift[1]) wird Ferrocyankalium durch Titration mit Cerisulfat bestimmt. Wenn man — umgekehrt — Cerisalz mit Ferrocyankalium titrieren will, läßt man bei Zimmertemperatur zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Cerisalzlösung die Hauptmenge des Ferrocyankaliums in einem Schuß zufließen und erhält mit Redox-Indikator einen scharfen Umschlag von Grün nach Rot.

Eine gravimetrisch kontrollierte 0,1 n-CerIV-sulfatlösung gab bei Titration mit Ferrocyankalium-Lösung die Werte 1,002 und 1,001; die Übereinstimmung ist also recht gut.

Ferrocyankalium ist brauchbar für Sulfatlösungen, und zwar auch in Anwesenheit von Salzsäure; Salpetersäure muß jedoch abwesend sein.

Beim Vergleich der einzelnen Reduktionsmethoden erkennt man die allgemeine Anwendbarkeit und Genauigkeit der arsenigen Säure; Wasserstoffsuperoxyd ist besonders bei Anwesenheit von Salpetersäure wenig genau; Ferrosulfat und auch Ferrocyankalium sind nur bei Abwesenheit von Salpetersäure brauchbar, liefern aber in Sulfatlösungen (auch chloridhaltigen) sehr exakte Werte.

II. Oxydation von Ce^{III}.

1. Die Methode von A. Job (mit Bleisuperoxyd).

A. Job[2]) empfiehlt, die Oxydation in salpetersaurer Lösung (1:1) bei Kochhitze vorzunehmen und das CerIV mit Wasserstoffperoxyd zu titrieren, und zwar nur bis zum Verschwinden der Gelbfärbung, also ohne Rücktitration mit Permanganat. Die Methode ist auch für Sulfate, nicht aber für Chloride anwendbar.

---

[1]) Der Redox-Indikator. Tri-o-Phenanthrolin-Ferrosulfat und Cerisulfat-Normallösungen in der maßanalytischen Praxis. E. Merck, Chem. Fabrik, Darmstadt. Statt des dort empfohlenen neutralen Cerisulfates wird neuerdings von E. Merck ein basisches Cerisulfat geliefert; dieses ist in Schwefelsäure vollständig löslich und kann als feinpulveriger Körper leicht genau abgewogen werden, so daß nur eine einmalige Gehaltsbestimmung des jeweiligen Vorrats nötig ist (etwa 50% CeO_2). — [2]) a. a. O.

Es war zunächst festzustellen, ob kalte salpetersaure Cerilösungen durch Filtrierpapier reduziert würden: weder qualitatives noch quantitatives Filtrierpapier zeigte eine Reduktionswirkung. Auf alle Fälle muß für eine restlose Entfernung des Bleisuperoxyds gesorgt werden, da dieses mit Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Bleinitrat oder -sulfat reagiert. Spuren von Bleisuperoxyd setzen sich recht schwer — für das Auge nicht sichtbar — ab; man muß zum vollkommenen Absitzen mindestens 12 Stdn. stehen lassen, läuft aber trotzdem Gefahr, beim Abpipettieren etwas Bleisuperoxyd aufzuwirbeln und in die Analysenprobe zu bringen. Man findet auf dem Filter stets einen Anflug von Bleisuperoxyd. Filtrieren durch Papier, besser durch Glasfiltertiegel, gegebenenfalls auch Zentrifugieren ist daher notwendig. Eine vollkommen von Bleisuperoxyd befreite, salpetersaure Cerilösung lieferte ohne Filtration den Wert 48,37% CeO_2, nach Filtration (Blauband) 48,30% CeO_2.

Basisches Cerisulfat (bei 40^0 getrocknet) mit 58,78% CeO_2 (gravimetrisch durch Oxalatfällung bestimmt) wurde gelöst in Salpetersäure (1:1); von dieser Lösung wurden stets 25 *ccm* = 0,1469 *g* CeO_2 zur Untersuchung verwendet und mit 6—8 *g* Bleisuperoxyd oxydiert, schließlich in der Kälte mit Wasserstoffsuperoxyd- (frisch eingestellt) und Kaliumpermanganat-Lösung titriert.

a) 10 Min. gekocht, dann 24 Stdn. stehen gelassen (ohne Filtrieren) 0,1299 *g*, 0,1286 *g*, 0,1263 *g*, 0,1273 *g* CeO_2. 10 Min. gekocht, dann 24 Stdn. stehen gelassen (Blaubandfiltration) 0,1232 *g*, 0,1226 *g*, 0,1247 *g*, 0,1220 *g* CeO_2.

b) 10 *ccm* Cerisulfatlösung = 0,1871 *g* CeO_2, $1^1/_2$ Stdn. auf dem Sandbad gekocht, 4 Stdn. stehen gelassen, ohne Filtration: 0,1869*g* bis 0,1895*g*.

Beim Kochen stoßen diese Lösungen (a und b) stark, wodurch leicht Verluste entstehen. Durch Anwendung einer größeren (4fachen) Salpetersäuremenge (1:1) wird das Stoßen vermieden, die Ergebnisse werden aber schlecht:

Angewendet: 0,0940 *g* Ce (25 *ccm*) als Ceronitrat in 200 *ccm* Salpetersäure (1:1), 10 Min. mit Bleisuperoxyd gekocht, 4 Stdn. stehen gelassen, nicht filtriert = 0,0799 *g* Ce, ebenso 0,0802 *g* Ce.

c) Ceronitrat mit Bleisuperoxyd gekocht, kalt durch Blauband filtriert, angewendet = 0,0940 *g* Ce: nach 3 Min. Kochen: 0,0909 *g*, 0,0911 *g*, 0,0920 *g*, 0,0911 *g* Ce, nach 5 Min. Kochen: 0,0945 *g*, 0,0913 *g*, 0,0914 *g*, 0,0912 *g* Ce.

Das Kochen der Bleisuperoxyd enthaltenden Lösungen erfordert wegen starken Stoßens ständige Aufsicht; am besten ist noch das Erhitzen auf dem Sandbad. Man soll wenigstens 5 Min. kochen, dann rasch abkühlen und sogleich filtrieren und titrieren.

Wie man aus obigen Zahlen erkennt, stimmen die Werte nicht gut überein.

Es war zu vermuten, daß die Oxydationswirkung des Bleisuperoxyds durch die Kochhitze von einem gleichzeitigen Wiederzerfallen des Cerisalzes zu Cerosalz begleitet ist. Deshalb wurden Versuche bei Zimmertemperatur angestellt, wobei mit einer wesentlich längeren Einwirkungszeit zu rechnen war. Die Arbeitsweise war folgende:

2—5 *g* Cerioxyd (als Sulfat, Nitrat oder Hydrat) wurden in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit konz. Salpetersäure (etwa 50 *ccm*) bei Zimmertemperatur gelöst; die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 10 *g* PbO_2 versetzt und mit konz. Salpetersäure auf 250 *ccm* aufgefüllt, auf der Schüttelmaschine 2 Stdn. geschüttelt und über Nacht stehen gelassen; dann wurde eine Probe (25 *ccm*) der Lösung abpipettiert (gegebenenfalls auch durch Glasfiltertiegel abgesaugt) und mit eingestellter 0,1 n- oder (besser) 0,05 n-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung (mit etwa 10 *ccm* konz. Schwefelsäure je Liter; eine derartige Lösung ist haltbarer als eine solche ohne Schwefelsäure) titriert; der Farbumschlag von Gelb nach Farblos ist ziemlich scharf. Ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd wurde mit Permanganat zurückgenommen, wobei Verdünnen (1:1) mit Wasser notwendig war, weil sonst vor dem Erscheinen der Permanganatfarbe wieder die gelbe Cerifarbe auftritt. Man erhält so das Gesamt-Cer. In einer zweiten Probe, aber ohne Bleisuperoxyd, wird das ursprünglich vorhandene Cerisalz mit Wasserstoffsuperoxyd usw. direkt ermittelt. Die Differenz der beiden gefundenen Werte ist Cerosalz. Die Auflösung Cerisalz enthaltender Substanzen in Salpetersäure muß so vorgenommen werden, daß eine nennenswerte Erwärmung vermieden wird, weil dabei Reduktion zu Cerosalz stattfindet.

Z. B.:

Cerisulfat (bas.), gelöst	Ohne Erwärmung	Mit Erwärmung
Ohne Bleisuperoxyd	59,72% CeO_2	54,45% CeO_2
Summe Ce*) mit Bleisuperoxyd . .	65,91% CeO_2	63,16% CeO_2

*) In den Angaben wird des leichteren Vergleichs halber für Ce_2O_3 stets CeO_2 angegeben; letzterer Wert wäre also umzurechnen auf Ce_2O_3.

Verdünnt man die oxydierte Lösung vor dem Zurücktitrieren mit etwa der doppelten Wassermenge, so erhält man wieder andere Werte, nämlich:

ohne Bleisuperoxyd = 57,79% CeO_2
mit Bleisuperoxyd = 64,88% CeO_2

Die (S. 310 unter b) erwähnte Cerisulfatlösung lieferte bei dem kalten Verfahren bei 0,1871 *g* vorhandenem CeO_2 (gravimetrisch ermittelt) nur 0,1863 *g* CeO_2, während in der Hitze 0,1869 und 0,1895 *g* CeO_2 gefunden wurden.

Cerinitrat: Angewendet 0,0940 *g* Ce, wie oben kalt behandelt, gefunden: 0,0789 *g* Ce, 0,0793 *g* Ce, 0,0802 *g* Ce, 0,0823 *g* Ce.

Cerisulfat (basisch)	Getrocknet bei			
	40°	60°	80°	100°
Ohne Bleisuperoxyd (Ce^{IV}) . . .	46,10%	48,74%	52,08%	51,65% CeO_2
Mit Bleisuperoxyd (ΣCe)	51,19%	54,52%	56,82%	56,56% CeO_2
$Ce^{IV} : Ce^{III}$	9,5:1	8,84:1	11,5:1	11,0:1

Vergleicht man die in salpetersaurer Lösung mit Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel erhaltenen Ergebnisse, so erkennt man, daß sowohl nach der Originalvorschrift von Job (Kochen) als auch beim Schütteln in der Kälte ganz ungenügende Übereinstimmung unter sich und auch mit dem wirklichen Wert erhalten wird.

2. Oxydation mit Persulfaten.

a) Die Methode von G. v. Knorre (mit Ammoniumpersulfat).

Nach v. Knorres Vorschrift soll man folgendermaßen arbeiten: Die Cerosalz-Lösung wird zunächst mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert, da ein großer Überschuß davon die Oxydation des Cers beeinträchtigt, ja sie ganz verhindern kann[1]). Man verwendet eine frisch hergestellte Lösung von 20 *g* Ammoniumpersulfat in 100 *ccm* Wasser, und zwar auf je 0,1—0,3 *g* Cer zunächst in der Kälte etwa 10 *ccm* der Persulfatlösung, kocht 1—2 Min., kühlt auf 40—60° ab, fügt wieder 5 *ccm* Persulfatlösung zu, kocht wieder 2 Min., kühlt wieder und kocht mit dem Rest der Persulfatlösung (5 *ccm*) 15 Min. lang. Gegen Ende des Kochens ersetzt man das verdampfte Wasser (etwa 10 *ccm*) und fügt 5 Tropfen Schwefelsäure (1:1) hinzu, um das Persulfat „möglichst vollständig" zu zerstören. Nach unseren Feststellungen sind Persulfatlösungen nach $1^1/_2$stündigem Kochen in 2 n-Schwefelsäure nur zu etwa 30% zerstört (vgl. dagegen die Unbeständigkeit des Persulfats bei Anwesenheit von Silbersalz). Man hat also immer mit einem starken Rest von Persulfat zu rechnen. An sich sollte das keinen Einfluß auf das Resultat haben, da man Wasserstoffsuperoxyd neben Perschwefelsäure und sogar neben Caroscher Säure[2]) titrieren kann. Wahrscheinlich findet aber in der schwefelsauren Lösung bei längerem Kochen eine nicht zu vernachlässigende Zersetzung des Cerisalzes statt. Die Reduktion wird mit Wasserstoffsuperoxyd (+ 6% Schwefelsäure) in der Kälte vorgenommen und ein Überschuß davon mit Permanganat (etwa 0,05 n-Kaliumpermanganat-Lösung) zurückgenommen.

[1]) Schon E. Hintz und H. Weber haben diese Feststellung gemacht: Diese Ztschrft. **37**, 104 (1898). — [2]) K. Gleu, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 61 (1931); vgl. diese Ztschrft. **94**, 209 (1933).

Nach dieser Vorschrift wurden folgende Resultate erhalten:

a) Basisches Cerisulfat: Angewendet 0,1469 *g* CeO_2 (Oxalatfällung); gefunden 0,1225 *g*, 0,1259 *g* und 0,1250 *g* CeO_2.

b) Cerisulfatlösung: Angewendet 0,1871 *g* CeO_2 (Oxalatfällung); gefunden 0,1897 *g* CeO_2.

c) Cerosulfat: Angewendet 0,0940 *g* CeO_2 (Oxalatfällung); gefunden 0,0947 *g*, 0,0964 *g*, 0,0982 *g*, 0,0964 *g*, 0,0979 *g* CeO_2.

Solche Resultate kann man bestimmt nicht als „sehr genau" bezeichnen, wie das Meyer und Hauser tun.

Wasserstoffsuperoxyd kann als Reduktionsmittel nicht durch Oxalsäure ersetzt werden, da diese vom Persulfatrest sofort oxydiert wird.

Mit Vorteil kann man sich jedoch der arsenigen Säure bedienen, wobei man in schwefelsaurer Lösung mit Überosmiumsäure, in salzsaurer Lösung mit Chlorjod katalysiert und den Überschuß von arseniger Säure mit 0,1 n-Cerisulfatlösung und Waldenschem Indikator zurücknimmt. Setzt man zu einer Cerilösung arsenige Säure (auch im Überschuß) zu, so findet nur eine geringe Aufhellung der gelben Farbe statt. Auf Zusatz von 3 Tropfen Osmiumsäure (0,255 *g* in 100 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure) zur Sulfatlösung bzw. von 5 *ccm* einer 0,005 m-Chlorjodlösung [0,279 *g* Kaliumjodid + 0,178 *g* Kaliumjodat in 250 *ccm* Wasser gelöst und sofort mit 250 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt] zur salzsauren Lösung findet schlagartig eine Entfärbung statt. Das umgekehrte Verfahren wird von E. Merck[1]) zum Einstellen von 0,1 n-Cerisulfatlösungen verwendet.

a) 25 *ccm* Cerosulfatlösung = 0,0940 *g* Ce wurden mit Persulfat wie oben oxydiert, jedoch zum Schluß nur 5 Min. gekocht, nach dem Erkalten mit 55 *ccm* Wasser und 100 *ccm* 2 n-Schwefelsäure, dann mit 20 *ccm* einer 0,05 n-Lösung von arseniger Säure versetzt und mit 3 Tropfen Osmiumsäure katalysiert und hierauf mit 2 Tropfen Redoxindikator versetzt; schließlich wurde mit 0,1 n-Cerisulfatlösung zurücktitriert. Gefunden: 0,0946 *g* Ce.

b) Setzte man der mit Persulfat oxydierten Cerilösung nach dem Kochen nochmals 1 *g* Persulfat zu, so daß also bestimmt eine größere Menge unzerstörten Persulfats vorhanden war, so fand man bei sonst gleichem Verfahren wie oben einen höheren Wert für Cer, nämlich 0,0964 *g* Ce.

c) In salzsaurer Lösung mit Chlorjod: 25 *ccm* Cerosulfatlösung = 0,0940 *g* Ce werden nach v. Knorre mit Persulfat verschieden lang oxydiert, nach dem letzten Kochen mit 15 *ccm* Salzsäure + 5 *ccm* Chlorjodlösung + 1 Tropfen Redoxindikator und 20 *ccm* einer 0,05 n-Lösung von arseniger Säure reduziert und mit Wasser auf 100 *ccm* ver-

[1]) a. a. O.

dünnt. Nun wird zunächst bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Cerisulfatlösung titriert, bis die rotbraune Färbung der Lösung auf Zusatz eines Tropfens Cerisulfatlösung eben noch verschwindet; dann wird auf 50° erwärmt und weiter vorsichtig Cerisulfat zugegeben, bis die Indikatorfarbe innerhalb 1 Min. nicht mehr zurückgeht.

Kochdauer	Gefunden Ce mit Chlorjod *g*	Gefunden Ce mit Osmiumsäure *g*
1—2 Min.	0,0947	0,0946 (s. o.)
10 Min.	0,0945	
15 Min.	0,0929	(0,0940 gewichtsanalytisch)
20 Min.	0,0896	

Wenn eine 10 Min. übersteigende Kochdauer vermieden wird, sind die Ergebnisse recht gut. Immerhin bringt das Persulfat eine gewisse Unsicherheit in die Analyse hinein. Wir haben deshalb versucht, die Zersetzung des Persulfatrestes rasch herbeizuführen durch Kochen bei Anwesenheit von Silbernitrat oder -sulfat, eine Arbeitsweise, wie sie auch in Eisenhüttenlaboratorien bei der Manganbestimmung als Schnellmethode ausgeführt wird[1]). Schon H. H. Willard und Philena Young[2]) hatten sich im Jahr 1933 bei der Cerbestimmung dieses Verfahrens bedient und damit sehr gute Werte erhalten. Tatsächlich ist die Wirkung der Silbersalze auf Persulfat stark katalytisch: 5 *g* Persulfat in 100 *ccm* 2 n-Schwefelsäure sind nach Zusatz von 2,5 *ccm* 0,1 n-Silbersulfatlösung und $^1/_4$stündigem Kochen vollständig zerstört. Unsere Arbeitsweise war folgende: 25 *ccm* Probelösung wurden mit 5—7 *ccm* konz. Schwefelsäure, 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 5 *g* Ammoniumpersulfat versetzt; die Lösung wurde auf 200 *ccm* verdünnt, zum Sieden erhitzt und 10 Min. gekocht. Die erkaltete Probe wurde mit 2 Tropfen Redoxindikator versetzt und mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung titriert.

a) Angewendet: 25 *ccm* Cerosulfatlösung; gefunden: 0,0940 *g* Ce, 0,0931 *g* Ce, 0,0928 *g* Ce, 0,0929 *g* Ce mit Silbernitrat, 0,0929 *g* Ce mit Silbernitrat, 0,0935 *g* Ce mit Silbersulfat.

b) Angewendet: 25 *ccm* Ceronitratlösung; gefunden: 0,0940 *g* Ce, 0,0939 *g* Ce, 0,0928 *g* Ce mit Silbernitrat, 0,0929 *g* Ce mit Silbernitrat.

Die in Mercks Werbeschrift (S. 6) enthaltene Behauptung von der Beständigkeit der Cerilösungen „bis zum Siedepunkt" ist nicht genau. In verdünnter Lösung ist die Haltbarkeit einigermaßen genügend; recht

[1]) H. Procter Smith, Chem. News **90**, 237 (1904); H. Rubricius, Stahl u. Eisen **25**, 890 (1905); vgl. diese Ztschrft. **52**, 223, 224 (1913). J. V. R. Stehman, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 1204 (1902); vgl. diese Ztschrft. **43**, 653 (1904). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933); vgl. diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

gering ist sie aber bei der Merckschen Originalkonzentration (0,1 n-CerIV-Lösung in n-Schwefelsäure).

	Gefunden			
	etwa 0,01 n-CerIV-Lösung *g* Ce		etwa 0,1 n-CerIV-Lösung *g* Ce	
Angewendet: 0,3712 *g* Ce (nach Merck), 20 Min. gekocht (ohne Persulfat) .	0,3674	0 3670	0,3226	0,2940
Mit Silbersulfatzusatz	0,3692	9,3689	0,3688	0,3678

Man erkennt den „stabilisierenden" Einfluß des Silbersalzes auf CerIV, während es auf Persulfat katalysierend wirkt. Dieses Verhalten ist überhaupt die Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der Silbersalze bei der Persulfatmethode.

Es wäre denkbar, daß man den Persulfatrest nach G. v. Knorre durch arsenige Säure ohne Katalysator bei Zimmertemperatur zerstören könnte, ohne daß dabei Cerisulfat reduziert würde; diesbezügliche Versuche scheiterten, weil offenbar Cerisalz auch ohne Katalysator etwas mit arseniger Säure reagiert.

b) Die Oxydation mit Kaliumpersulfat (abgeänderte v. Knorresche Methoden):

Die Oxydation erfolgt in alkalischer Lösung; nach Verkochen des Persulfatüberschusses wird CerIV-hydrat mit Säure gelöst und titriert.

a) Bei dem Verfahren von J. Štěrba-Böhm und V. Matula wird die zu oxydierende Chlorid- oder Sulfatlösung in der Kälte mit Kaliumpersulfatlösung (3,5%ig), hierauf mit Natronlauge bis zur Fällung der Hydrate (Phenolphthalein rot) und dann mit noch mehr überschüssiger Lauge versetzt (zur Neutralisation der aus dem Persulfat freiwerdenden Schwefelsäure), sodann 25 Min. mit kleiner Flamme gekocht, abgekühlt, hierauf mit überschüssiger Jodkaliumlösung und mit 20%iger Salzsäure versetzt und nach erfolgter Lösung des Niederschlags das freigemachte Jod mit 0,025 n-Thiosulfatlösung titriert.

Angewendet	Gefunden	
0,0756 *g* Ce als Chlorid	0,0874 *g* Ce	+ 15,6%
	0,0864 *g* Ce	+ 14,3%
	0,0835 *g* Ce	+ 10,5%
	0,0867 *g* Ce	+ 14,7%
0,0973 *g* Ce als Sulfat	0,1177 *g* Ce	+ 21,0%
	0,1189 *g* Ce	+ 22,2%
	0,1186 *g* Ce	+ 21,9%
	0,1192 *g* Ce	+ 22,5%

Die Auflösung soll angeblich in längstens 5 Min. erfolgt sein; wir brauchten viel mehr Zeit (bis zu 20 Min.) dazu. Dadurch wird aber dem Luftsauerstoff zu reichlich Gelegenheit gegeben, Jodwasserstoff zu oxydieren, so daß die Werte zu hoch ausfallen. Man müßte die Lösung unter Kohlensäureschutz durchführen, wodurch aber die Methode noch komplizierter würde.

b) Bei der Methode von R. Lang und J. Zweřina wird die Oxydation (Nitrat oder Sulfat) unter Mitwirkung eines Nickelsalzes als Sauerstoffüberträger derart ausgeführt, daß zunächst 12%ige Nickelsulfatlösung zugegeben wird, dann chloridfreie Natronlauge (2,5 n-Natronlauge), hierauf ammoniumsalzfreies Kaliumpersulfat (2 *g* in 75 *ccm* Wasser). Nach 1—2 Min. wird der Niederschlag in Schwefelsäure (5 n-Schwefelsäure) gelöst; nach Klarwerden der Lösung (3 Min.) fügt man 10 *ccm* Salzsäure (1:1) und 1 Tropfen 0,005 m-Kaliumjodat- und 10 *ccm* Mangansulfatlösung (50:100) hinzu, gibt überschüssige 0,1 n-Lösung von arseniger Säure dazu und titriert den Überschuß der arsenigen Säure mit 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung zurück. Die Oxydation wird also in der Kälte ausgeführt.

Die Resultate fallen etwas zu niedrig aus.

Angewendet	Gefunden
0,0944 *g* Ce^{III} als Nitrat	0,0912 *g* Ce — 3,4 %
	0,0928 *g* Ce — 1,7 %
	0,0938 *g* Ce — 0,63%
0,0973 *g* Ce^{III} als Sulfat	0,0957 *g* Ce — 1,67%
	0,0971 *g* Ce — 0,20%
	0,0957 *g* Ce — 1,67%

3. Die Methode von Waegner und Müller (mit Wismuttetroxyd).

Meyer und Hauser haben mit diesem Verfahren „sehr gute Resultate" erzielt. Unsere Ergebnisse waren nicht gut. Wir arbeiteten nach folgender Originalvorschrift:

25 *ccm* der Cerlösung (Nitrat oder Sulfat; etwa 0,5 *g* Ce) werden mit konz. Salpetersäure zu 100 *ccm* gelöst. Nach dem Erkalten werden für je 0,1 *g* Ce etwa 2—2,5 *g* Wismuttetroxyd in kleinen Anteilen unter Umschwenken eingetragen und nach $^1/_2$stündigem Stehen mit Wasser auf die Marke (110!) aufgefüllt; man läßt 1—2 Stdn. absitzen (s. weiter unten) und gießt dann die tiefgelb gefärbte Flüssigkeit — ohne den Bodensatz aufzurühren — durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen 100 *ccm*-Meßkolben. Das Filtrat wird mit 100 *ccm* Wasser verdünnt und dann mit Wasserstoffsuperoxyd titriert (dessen Überschuß wird mit Permanganat zurücktitriert).

Angewendet	Gefunden
0,1871 *g* CeO_2 als Ceronitrat	0,1614 *g* CeO_2 — 13,74%
	0,1605 *g* CeO_2 — 14,21%
0,0940 *g* CeO_2 als Ceronitrat	0,0855 *g* CeO_2 — 9,04%
	0,0833 *g* CeO_2 — 11,38%
	0,0826 *g* CeO_2 — 12,13%

Die Flüssigkeit entwickelt aus dem Wismuttetroxyd ununterbrochen Gasblasen, was erheblich stört.

4. Die Methode von R. Lang (mit Chromtrioxyd).

Da das Oxydationspotential von CerIII zu CerIV = 1,3 Volt ist, das von CerIII zu CerIV 1,57 Volt beträgt, so ist mit Chromsäure eigentlich keine Oxydation des Cers möglich. R. Lang hat deshalb eine sogenannte induzierte Oxydation angewendet; diese besteht in der Zwischenschaltung von arseniger Säure, die durch überschüssige Chromsäure oxydiert wird und mit dem Überschuß der Chromsäure zusammen die Oxydation des Cers bewirkt. Das entstandene Cerisalz wird dann titriert

Angewendet	Gefunden
0,0943 *g* Ce als CerIII-nitrat	0,0939 *g* Ce — 0,5%
	0,0940 *g* „ — 0,4%
	0,0940 *g* „ — 0,4%
	0,0940 *g* „ — 0,4%
	0,0945 *g* „ + 0,1%
0,0943 *g* Ce als CerIII-sulfat	0,0992 *g* „ + 5,2%
	0,0954 *g* „ + 1,2%
	0,0952 *g* „ + 1,0%
	0,0965 *g* „ + 2,3%
0,1890 *g* Ce als CerIII-chlorid	0,1855 *g* „ — 1,9%
	0,1870 *g* „ — 1,1%
	0,1867 *g* „ — 1,2%
1,0000 *g* Ceronitrat Merck (angegebene Formel: $Ce(NO_3)_3 . 6\,H_2O$ = theor. 0,3227 *g* Ce).	0,1658 *g* Ce = 16,58%
	0,1644 *g* „ = 16,44% *)
	0,1644 *g* „ = 16,44%

*) Nach v. Knorre und nach Willard und Joung gefunden (mit Ammoniumpersulfat und Silbersulfat oxydiert, mit Ferrosulfat zurücktitriert): 0,1634 *g* Ce = 16,34%. Oxalatfällung = 0,3940 *g* Oxyd von brauner (!) Farbe = etwa 0,3210 *g* Metall. Die gemischten Oxyde enthalten gewöhnlich 50% CeO_2; demnach etwa 16% Ce vorhanden (wie gefunden).

mit Ferrosulfat und Diphenylamin-Phosphorsäure als Indikator. Wir haben die Arbeitsvorschrift von Lang genau befolgt und fanden bei Nitraten (auch freier Salpetersäure) richtige Resultate; Sulfate und Chloride befriedigten weniger.

Der von Lang bei Nitraten empfohlene Zusatz von Harnstoff ist notwendig, da sonst keine einwandfreie Blaufärbung des Indikators auftritt (grünblau statt rein blau).

5. Die Oxydation mit Ferricyankalium.

a) Die Methode von Browning und Palmer.

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation des Cerohydrats zu Cerihydrat mit Kaliumferricyanid und Titration des gebildeten Ferrocyankaliums mit Permanganat nach E. de Haen[1]).

Das Verfahren ist mit bestem Erfolg brauchbar für Chloride und Sulfate, für Nitrate nur in sehr geringen Mengen.

Das Schema des Vorgangs ist folgendes:

$$Ce_2O_3\text{ (-hydrat)} + 2\,Fe^{\cdots} \longrightarrow Ce_2O_4\text{(-hydrat)} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$$

Man benötigt für 1 *g* Ce 2,349 *g* Ferricyankalium (ferrosalzfrei). Es ist zweckmäßig, die Cyanidlösung täglich mit Permanganat einzustellen. Aufbewahren der Lösung in brauner Flasche ist notwendig. Die Ferricyankaliumlösung braucht nicht genau eingestellt zu sein. Man löst etwa 22 *g* ausgesucht klare, wenn nötig gewaschene, ferrosalzfreie Krystalle (rote oder gelbstichige).

Als alkalisches Fällungsmittel verwendet man eine 80 *g* NaOH/*l* enthaltende Natronlauge.

Unsere Arbeitsweise war anfangs folgende (die Angaben der Verfasser sind mangelhaft):

25 *ccm* der Cerosalzlösung mit etwa 0,1 *g* Ce (als Sulfat oder Chlorid) werden mit etwa 20 *ccm* der Ferricyanlösung vermischt, dann mit Natronlauge im Überschuß gefällt, abgekühlt und mit ausgekochtem, destilliertem, kaltem Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt. Man kann sogleich durch ein trockenes Blaubandfilter filtrieren und einen aliquoten Teil mit Permanganatlösung titrieren. Der Umschlag ist bekanntlich sehr leicht erkennbar (Grünlichgelb nach Rot). Es ist empfehlenswert, nach Zusatz der Natronlauge nicht unnötig lang zu schütteln, weil anscheinend eine geringe Cerperoxyd-Bildung stattfindet (?). Es ist aber auch möglich, daß Filtrierpapier (Faltenfilter) etwas Ferricyankalium reduziert und so höhere Werte vorgetäuscht werden. Jedenfalls haben wir bei Anwendung von Deltafilter Nr. 366 um 2,5% zu hohe Cerwerte (Ce = 100%) erhalten; deshalb haben wir besonders bei Cermengen unter 25 *mg* überhaupt nicht filtriert, sondern den Niederschlag abzentrifugiert. Bemerkenswert ist, daß Browning und Palmer Bestimmungen mit

[1]) Ann. der Chem. **90**, 160 (1854).

weniger als 25 *mg* Cer nicht ausgeführt haben. Wenn man, wie unten angegeben, arbeitet, kann man ohne Schwierigkeiten auch kleinere Gehalte feststellen.

a) angewendet 0,0940 *g* Ce als Cerochlorid, gefunden: 0,0936 *g* Cer; angewendet 0,1885 *g* Ce als Cerochlorid, gefunden: 0,1898 *g* Cer.

b) angewendet 0,1885 *g* Ce als Cerosulfat, gefunden: 0,1867 *g* Cer.

Bei der Analyse synthetischer Mischungen von Cero- und Cerisulfat lieferten diejenigen mit einem Verhältnis von CerIII: CerIV = etwa 1:1 annähernd richtige Werte für beide Oxydationsstufen. Wenn aber das Verhältnis CerIII: CerIV = etwa 1:10 war, dann wurde regelmäßig etwa die doppelte Menge von CerIII gefunden (also etwa 2:10). Erst nachdem wir den Fehlerquellen im einzelnen nachgegangen waren und insbesondere mit kleinen Substanzmengen gearbeitet hatten, konnten gut übereinstimmende und richtige Werte erhalten werden.

Zunächst wurde gefunden, daß ein zu großer Überschuß an Ferricyankalium bei kleinen Ceromengen insofern schädlich ist, als viel zu hohe Werte erhalten werden:

CeIII-Lösung *ccm*	Angewendet CeIII *mg*	$K_3Fe(CN)_6$-Lösung *ccm*	0,1 n-$KMnO_4$-Lösung f = 1,02 *ccm*	Gefunden CeIII *mg*	Differenz *mg*	Differenz in % der angewendeten Menge
a) 5,03	19,00	2,5	1,38	19,77	+ 0,77	4,05
b) 2,5	9,45	1,3	0,78	11,17	+ 1,72	18,20
c) 1,25	4,73	0,63	0,40	5,73	+ 1,00	20,66
d) 5,0	18,90	12,5	1,55	22,21	+ 3,3	17,46
e) 2,5	9,45	12,5	0,85	12,18	+ 3,73	39,47
f) 1,25	4,73	12,5	0,55	7,88	+ 3,15	66,60

Die Ursache dieser Fehler wurde durch einen Blindversuch mit Soda (100 *ccm* gesättigte Lösung — 10 *ccm* 0,1 n-Ferricyankaliumlösung — 10 *ccm* 8%iger Natronlauge erkannt: man erhielt einen Verbrauch von 0,85 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, wenn man die obige Mischung durch ein Deltafilter laufen ließ, aber einen solchen von 0,1 *ccm* $KMnO_4$-Lösung, wenn man die Flüssigkeit nicht filtrierte. Man muß also mit den angewendeten Substanzen einen Blindversuch durchführen und die Filtration vermeiden, also absitzen lassen, oder Glasfiltertiegel oder Asbestwolle verwenden oder zentrifugieren. Die Filtriergeschwindigkeit ist sehr gering. Es wurde auch festgestellt, daß eine Erwärmung (bis 50° beim Neutralisieren) ohne Einfluß ist, auch bei Zusatz von Silbersulfat, das, wie auf S. 315 gezeigt worden ist, Cerisulfat stabilisiert. Auch der Ausschluß von Licht war ohne Einfluß.

Als endgültige Arbeitsweise ergab sich schließlich folgende: Unsere Zentrifugierröhrchen faßten nur je 50 *ccm*; man mußte deshalb mit diesem

Volumen rechnen. Die Cerlösung darf höchstens 25 *ccm* betragen, dazu kommen 5—10 *ccm* n-Kaliumferricyanidlösung und Natronlauge (1:2) bis zur vollständigen Cerfällung (möglichst wenig Überschuß, weil starke Natronlauge Ferricyankalium zersetzt unter Bildung von Ferrocyankalium). Man kühlt vor der Vereinigung die einzelnen Flüssigkeiten mit Eis-Kochsalz stark ab, vereinigt sie in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben, füllt die Substanz in ein oder (je nach Größe) zwei Zentrifugierröhrchen und spült mit Natronlauge nach. Sodann zentrifugiert man 5 Min.; das Cerihydroxyd scheidet sich als zusammenhängende, fest haftende Masse ab und die überstehende gelbe Lösung wird leicht restlos abgegossen. Nur bei größeren Niederschlagsmengen ist ein Auslaugen mit Natronlauge (1,5 *ccm* + 30—40 *ccm* Wasser) und erneutes Zentrifugieren notwendig. Die gelbe Lösung wird sodann mit Schwefelsäure (1:4) versetzt, bis sie schwach sauer ist, und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Der Blindversuch (Ferrogehalt) ergab:

für 5 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$-Lösung 0,07 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung
für 10 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$-Lösung 0,15 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung
für 20 *ccm* $K_3Fe(CN)_6$-Lösung 0,20 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung

Angewendet Ce^{III} *mg*	Gefunden Ce^{III} *mg*	Differenz Ce^{III} *mg*	Differenz in % des angewendeten Ce^{III}
a) 3,78	3,92	+ 0,14	+ 3,78
b) 7,56	8,12	+ 0,56	+ 7,4
c) 11,34	11,20	— 0,12	— 1,06
d) 18,90	18,90	± 0	± 0
e)+37,8	36,40	— 1,4	— 3,7

Zu e)+ ist zu bemerken, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit nur 45 *ccm* betrug, so daß der Verlust eines Tropfens schon 2,6 *mg* Ce ausmachen würde. Bei solchen größeren Cerwerten ist also ein zweites (auswaschendes) Zentrifugieren mit stark verdünnter Natronlauge notwendig.

Es ist noch auf einen Punkt hinzuweisen, nämlich die Zersetzlichkeit der Cerisalze. Schon auf S. 314 wurde erwähnt, daß Cerisalzlösungen in der Siedehitze nicht völlig beständig sind und auf S. 318, daß die Aufbewahrung in braunen Flaschen empfehlenswert sei. Letzteren Punkt vorweggenommen, ist festzustellen, daß ein und dieselbe 0,1 n-Cerisulfatlösung nach Ablauf eines Jahres bei Verwendung einer braunen Flasche ihren Faktor nicht verändert hatte, während in einem farblosen Glas nach dieser Zeit der Faktor sich von 1,0799 erniedrigt hatte auf 1,0720.

Was die Kochbeständigkeit anbelangt, so wurde bei 20 Min. langem Kochen festgestellt (siehe S. 315):

bei 0,01 n-Cerisulfatlösung ein Verlust von 1,03% des wirklichen CerIV-Wertes,

bei 0,1 n-Cerisulfatlösung ein Verlust von 13,09—20%.

Aber auch bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes machen sich schon Zersetzungseinflüsse bemerkbar, die um so größer sind, je stärker die Hitze und je länger ihre Dauer ist; sie treten auch bei der Analyse von stärker sauren Lösungen auf, weil bei deren Neutralisation mit Natronlauge recht erhebliche Temperatursteigerungen, sogar bis zum Kochen, stattfinden. Die Kühlung der Lösungen, auch der Ferricyankaliumlösung und der Natronlauge, ist also von wesentlicher Bedeutung.

Schließlich ist noch auf die Zersetzlichkeit[1]) des Ferricyankaliums bei über 50° aufmerksam zu machen. Jedoch ist der dadurch bedingte Fehler nur gering; wir fanden für 25 *ccm* 0,2 n-Ferricyankaliumlösung nach dem Erhitzen auf 80° 0,23 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung gegen 0,20 *ccm* ohne Erhitzen. Dieselbe Probe, unter Zusatz von 0,5 *g* Natriumhydroxyd auf 80° erhitzt, verbrauchte 0,33 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung.

b) Die Methode von O. Tomicek.

Die Oxydation mit Kaliumferricyanid erfolgt in Kaliumcarbonatlösung (die Endpunktsbestimmung wird potentiometrisch durchgeführt). Die Methode ist nicht anwendbar auf Nitrate.

Die Carbonate der seltenen Erden sind bekanntlich löslich in starker Kaliumcarbonatlösung; Oxydationsmittel führen in solcher alkalischen Lösung Cero- in Ceri-Verbindungen über. Der Endpunkt der Oxydation (mit Ferricyankalium) ist nur potentiometrisch feststellbar. Da die alkalische Cerlösung auch von Sauerstoff äußerst rasch oxydiert wird, muß man Luft vollständig fernhalten; dies geschieht nach Tomiček durch Kohlensäure, die mit 20%iger salzsaurer Titantrichloridlösung gereinigt wird.

Selbst bei Verwendung von ausgekochtem Wasser und ausgekochter Pottaschelösung beobachtet man schon ohne Ferricyankalium eine mehr oder weniger schwache Gelbfärbung; außerdem muß man hinter die Titantrichlorid-Waschflaschen (3 Stück) zur Entfernung des mitgerissenen Chlorwasserstoffs eine Waschvorrichtung mit gesättigter Bicarbonatlösung einschalten; anderenfalls wird mit CerIV Chlor entwickelt und ein falsches Resultat erhalten. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Ausscheidung von Kaliumcerosulfat, falls man Sulfate, besonders saure, zu

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., I, 3, S. 745 (1911); F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, III, S. 493 (1914); G. Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums (1913).

untersuchen hat. Neutralisation der freien Säure mit Natriumhydroxyd verhindert diese Ausscheidung einigermaßen. Die Pottaschelösung muß nicht — wie Tomiček vorschreibt — unbedingt 20—25% Kaliumcarbonat (nach Zugabe der Cerlösung) enthalten, sondern man kann noch mit einer 10—15%igen Lösung auskommen. Als Anzeige-Instrument verwendeten wir das Triodometer von U. Ehrhardt[1]).

Folgende Analysen geben ein Bild von der Genauigkeit der Methode:

Angewendet	Gefunden
97,3 *mg* Ce als Ce^{III}-sulfat	97,39 *mg* Ce
75,6 *mg* Ce als Ce^{III}-chlorid	75,67 *mg* Ce

Bestimmung geringer Mengen von Cerosalz in Cerisulfat:

a) Zunächst wurde nach Tomiček das Cerosalz bestimmt; dann wurde

b) in einer anderen Probe mit Wasserstoffsuperoxyd das Cerisalz und

c) in der bei b erhaltenen Cerosulfatlösung nunmehr nach Tomiček die Summe des Cers bestimmt.

a) Ce^{III} nach Tomiček $K_3Fe(CN)_6$-Lösung = *mg* Ce	b) Ce^{IV} mit H_2O_2-Lösung = *mg* Ce	a + b Σ Ce	c) Σ Ce^{III} nach Tomiček $K_3Fe(CN)_6$-Lösung = *mg* Ce
1. 0,3 *ccm* 4,2	6,03 *ccm* 84,5	88,7	6,35 *ccm* 88,98
0,35 *ccm* 4,9	6,03 *ccm* 84,5	89,4	6,33 *ccm* 88,7
2. etwa 0,1 n-Ce^{IV}-Sulfatlösung			
0,50 *ccm* 7,0	9,38 *ccm* 131,4	138,4	9,88 *ccm* 138,45

Daraus berechnet Faktor 0,9377
Über As_2O_3 gefunden . . . . . 0,9370.

Es folgen einige vergleichende Bestimmungen von cerohaltigen konzentrierten Cerisulfatlösungen (etwa 150—170 *g* CeO_2/l) nach Tomiček und Browning-Palmer (Zentrifugierverfahren):

	„nach Tomiček	nach Browning-Palmer
a) Lösung I	1,47% Ce^{III}	1,37% Ce^{III}
b) Lösung II	3,13% Ce^{III}	3,18% Ce^{III}
c) Lösung III . . .	2,13% Ce^{III}	2,41% Ce^{III}

[1]) Chem. Fabrik 9, 509 (1936).

Die Ergebnisse nach Tomiček stimmen demnach mit den nach Browning und Palmer erhaltenen Werten recht befriedigend überein.

Einige Versuche über die Bestimmung von CerIII in gepufferten Lösungen.

Chloridhaltige Puffer mit einem p_H-Wert < 7 sind ausgeschlossen; denn da die Puffer gegenüber den Oxydationsmitteln Permanganat und Ferricyankalium beständig sein müssen, sind nur Acetate und Phthalate brauchbar.

a) CerIII-Titration mit Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Natriumacetatpuffer.

Bei der Titration wird, beim p_H-Wert von 8, Mn_2O_7 nur bis zu Mn_2O_3 reduziert; da das entstehende Manganisalz stark rot gefärbt ist, so kann man nur durch den Potentialsprung den Endpunkt erkennen. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung = 0,0112 *g* Ce. Für 0,111 *g* Ce als Cerosulfat fanden wir:

$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Ce *g*	Fehler %
9,80	0,1098	— 1,08
10,07	0,1127	+ 1,53
9,77	0,1094	— 1,44

b) CerIII-Titration mit Kaliumferricyanid in mit Acetat oder Biphthalat gepufferten Lösungen.

Mit beiden Puffersubstanzen wurden bei den p_H-Werten 5 und 6 keine deutlichen Endpunkte gefunden. Beim p_H-Wert 8 findet man einen ausgeprägten Haltepunkt nach Zugabe der Hälfte der theoretischen Ferricyankalium-Menge; es fällt dabei die Hälfte des Cers als blaßviolettes Cerihydroxyd (vielleicht peroxydhaltig) aus; beim Zusatz der anderen Hälfte des Ferricyankaliums bleibt der Cerrest in Lösung, und es zeigt sich ein unscharfer Endpunkt.

	$K_3Fe(CN)_6$-Lösung theoretischer Verbrauch *ccm*	$K_3Fe(CN)_6$-Lösung tatsächlicher Verbrauch *ccm*	Ce gefunden *g*
0,111 *g* Ce_{III} als Sulfat . . .	7,92	4 + 4 = 8	0,112
0,1300 *g* Ce_{III} als Nitrat . . .	9,28	etwa 5 + 4 = 9,45	0,1325
0,1300 *g* Ce_{III} als Nitrat . . .	9,28	9,4	0,1316
0,1300 *g* Ce_{III} als Nitrat mit Thornitratzusatz*) . . .	9,28	9,5	0,1331

*) Der Thornitratzusatz sollte das entstehende Ferrocyan-Ion fällen; der Umschlag wurde aber nicht schärfer.

Die Umkehrung dieser Titration, bei der man die abgemessene Cerosulfatlösung (1 *ccm* = 0,0044 *g* Ce) zu einer überschüssigen Ferricyankaliumlösung hinzufließen läßt, gab ebenfalls die blaßviolette Fällung;

sie ist quantitativ und man kann im Filtrat das gebildete Ferrocyan mit Permanganat (nach de Haen) bestimmen. Vorgelegt wurden 30 *ccm* Kaliumferricyanidlösung, bis zum Potentialsprung werden verbraucht 12 *ccm* CerIII-Lösung = 0,053 *g* Ce. Das Filtrat verbrauchte noch 4,8 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung = 0,067 *g* Ce.

Zusammenfassung.

Eine vergleichende Prüfung der für die Bestimmung von Cerosalz neben Cerisalz gebräuchlichen Verfahren führte zu folgenden Ergebnissen:

I. Bestimmung von CerIV durch Reduktion.

Als Reduktionsmittel für die Cerisalze kommt Wasserstoffsuperoxyd oder arsenige Säure oder Ferrosulfat in Betracht. Wasserstoffsuperoxyd (0,1 n) ist am haltbarsten als 6 Gew.-% Schwefelsäure enthaltende Lösung. Für die Verbesserung der Haltbarkeit von Ferrosulfatlösungen setze man 2 Gew.-% Schwefelsäure und ein Stückchen Klavierdraht (Bunsenventil!) zu. Die arsenige Säure reduziert in saurer Lösung Cerisalz nur nach Zusatz eines Katalysators vollständig, und zwar in schwefelsaurer Lösung mit Osmiumsäure, in salzsaurer Lösung mit Chlorjod, wobei als Indikator das Waldensche Tri-o-Phenanthrolin-Ferrosulfat dient; der Umschlag damit ist ungemein scharf. Das am meisten angewendete Wasserstoffsuperoxyd bietet bestimmt keine Vorteile vor Ferrosulfat oder arseniger Säure; letztere ist am geeignetsten als Urtitersubstanz. Bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd genügt es, auf Farblos zu titrieren, also nicht einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden, der mit Kaliumpermanganat wegzunehmen ist; die Anwendung des Permanganats bei Anwesenheit von Cerosalz scheint Fehler zu verursachen.

II. Bestimmung von CerIII durch Oxydation.

1. Das Verfahren von Job (mit Bleisuperoxyd) gibt weder beim Kochen noch bei Zimmertemperatur genaue Werte.

2. Das Verfahren von G. v. Knorre (mit Ammoniumpersulfat) in der ursprünglichen Ausführungsart gibt etwas zu niedrige Werte wegen zu langer Kochdauer; bei 10 Min. nicht überschreitender Kochdauer sind die Werte recht gut. Die von Willard und Philena Young empfohlene Katalyse des überschüssigen Persulfats mit Silbersalz bietet den Vorteil der sicheren Zerstörung des Überschusses, jedoch sind die Werte ungenauer als bei höchstens 10 Min. langem Kochen ohne Silberkatalysator.

3. Die Oxydation in alkalischem Medium durch Kaliumpersulfat mit anschließender jodometrischer Titration des CerIV-salzes nach J. Štěrba-Böhm und V. Matula lieferte um 10—20% zu hohe Werte.

Ziemlich genaue Werte erhält man durch Titration mit arseniger Säure nach R. Lang und J. Zweřina.

4. Mit Wismuttetroxyd nach Waegner und Müller erhält man um etwa 10% zu niedrige Werte.

5. Die Chromsäuremethode von R. Lang liefert sehr genaue Werte in salpetersaurer Lösung; weniger genau sind die Ergebnisse mit Chloriden (— 1 bis — 2%) und besonders mit Sulfaten (+ 1 bis + 5%).

6. Die Methode von Browning und Palmer (Oxydation in alkalischem Medium mit Ferricyankalium und Titration des gebildeten Ferrocyankaliums mit Permanganat) liefert hinreichend genaue Werte, wenn man Erwärmung verhindert und organisches Filtermaterial vermeidet, was am einfachsten durch Zentrifugieren geschieht. Dieses Verfahren ist auch für Chloridlösungen geeignet und arbeitet rasch. Es ist die beste und einfachste Methode zur Bestimmung von Cerosalz in Cerisalz (keine Differenzmethode).

Die potentiometrische Methode von O. Tomiček ist sehr genau, geeignet für Sulfate, Chloride und Nitrate, erfordert aber peinliche Abhaltung von Luftsauerstoff.

7. Unsere Versuche zur potentiometrischen Bestimmung von CerIII in gepufferten Lösungen führten beim p_H-Wert 8 in Acetatpuffer mit Permanganat zu ziemlich genauen Werten. Die Methode ist rasch ausführbar.

Weniger genau ist die Bestimmung mit Ferricyankalium in Acetatpuffer.

Bestimmung des Schwefelgehaltes organischer Substanzen mittels Katalysatoren.

Von

Willi Rudolph.

Mitteilung aus dem Laboratorium Richard Graebener, Karlsruhe.

[Eingegangen am 9. Mai 1938.]

F. W. Klingstedt[1]) hat vor kurzem in dieser Zeitschrift über ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Schwefel in cellulosehaltigen Substanzen berichtet, das sich an eine in der Technik zur Oxydation organischer Stoffe benutzte Methode[2]) anlehnt. Durch die Verwendung von Magnesiumnitrat bzw. Magnesiumoxyd als Katalysator konnte eine vollständige Oxydation des in Zellstoff und sulfitiertem Holz vorhandenen Schwefels in einem offenen Glasgefäß (Kjeldahlkolben) ermöglicht werden, wobei im Hinblick auf die vorliegenden geringen Schwefelmengen 1—10 *g* der zu untersuchenden Substanz eingewogen wurden.

[1]) Diese Ztschrft. **112**, 101 (1938). — [2]) Technische Fortschrittsberichte XXII. H. Brückner, Katalytische Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie, II, Oxydation von Kohlenhydraten zu Oxalsäure und Weinsäure (1930).

Es war nun von Interesse festzustellen, ob eine Oxydation des Schwefels, der chemisch gebunden vorliegt, mittels bestimmter Oxyde allgemein durchgeführt werden kann, und ferner, ob dabei solche Einwagen benutzt werden können, wie sie zur herkömmlichen Bestimmung nach Carius Verwendung finden. Es wurden daher jeweils 0,2 *g* einiger organischer Substanzen mit etwa 0,2 *g* Magnesiumoxyd gemischt und in einem Mikro-Kjeldahlkölbchen mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure versetzt. Sodann wurden tropfenweise 10 *ccm* rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Das Gemisch wurde auf einer elektrischen Heizplatte 2—3 Stdn. zum leichten Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen der Salpetersäure hinterblieb ein weißer Rückstand, der zur völligen Entfernung der Stickoxyde in wenig konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und erneut zur Trockne verdampft wurde. Dieser Rückstand wurde in Salzsäure (1:1) gelöst und das Sulfat-Ion in bekannter Weise mit Bariumchlorid gefällt:

Substanz (pro analysi)	gefunden % S	berechnet % S
Sulfosalicylsäure	13,14	13,24
Sulfanilsäure	18,30	18,51
Tetronal, $C_9H_{20}O_4S$	14,46	14,30

Bei der Untersuchung weniger reiner Verbindungen waren Carius-Vergleichsbestimmungen notwendig, um die nach der Katalysator-Methode gefundenen Werte nachprüfen zu können.

Die Untersuchungen über die katalytische Oxydation von organischen Schwefelverbindungen werden fortgesetzt und sollen u. a. auf eine Halogenbestimmung unter entsprechenden Bedingungen übertragen werden.

Die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure als Fluorescenzindikator.

Von

L. Szebellédy und J. Jónás.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest. (Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 13. April 1938.]

Aus Papaverin entsteht, abweichend vom Chinin, durch Einwirkung von Halogenen keine Substanz, welche die Eigenschaften eines Fluorescenzindikators besitzt. Jedoch reagiert das Papaverin mit Kaliumpermanganat äußerst lebhaft; dabei erscheint im Reaktionsgemisch ein sehr stark fluorescierender Stoff. Wird eine neutrale oder ganz schwach

(höchstens 0,1 n-) saure Papaverinlösung mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt, so verschwindet deren violette Farbe in kurzer Zeit; es wird braunes Mangandioxyd ausgeschieden und es entsteht, wenn einige Tropfen des Gemisches in Säure gegossen werden, eine gelbe Fluorescenz unter der Einwirkung von filtriertem ultravioletten Licht. Werden einige Tropfen des Gemisches in Lauge gegossen, so wird in filtriertem ultravioletten Licht eine blaue Fluorescenz beobachtet. Bei dem oxydativen Abbau des Papaverins entsteht durch Spaltung des Moleküls ein Stoff, der die Eigenschaften eines Fluorescenzindikators aufweist. Da die Fluorescenz sich als genügend stark und der Farbübergang als scharf erwies, schien es erwünscht, den Fluorescenzindikator rein darzustellen und aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Zwecks Klärung der Konstitution des Papaverins unterwarf G. Goldschmiedt[1]) das Papaverin der oxydativen Einwirkung von Kaliumpermanganat und isolierte aus dem Reaktionsgemisch unter anderen Stoffen eine Säure, deren Konstitution er später genau feststellte. Er fand, daß es sich um 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure handelte. Die Konstitution dieser Säure weist eine gewisse Analogie mit der Konstitution der Chininsäure (6-Methoxychinolin-γ-carbonsäure) auf, indem nämlich beide den fluorophoren Pyridinbestandteil in unmittelbarer Bindung an einen Benzolkern enthalten. Die Methoxylgruppen wirken als Farbvertiefer, indem sie die Verschiebung der Fluorescenzfarbe gegen den sichtbaren Teil des Spektrums bewirken. Die Carboxylgruppe als Salzbildner kann die Veränderung der Fluorescenzfarbe hervorrufen. Diese Annahme wurde noch durch den Umstand unterstützt, daß bei der Oxydation von Emetin und Cephaelin nach der Feststellung von F. H. Carr und F. L. Pyman[2]) ebenfalls 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure entsteht; wenn also durch die Oxydation des Emetins und des Cephaelins gleichartige Fluorescenzindikatoren gebildet werden wie bei der Oxydation des Papaverins, so kann angenommen werden, daß tatsächlich unter den Oxydationsprodukten des Papaverins die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure der zweifarbige Fluorescenzindikator ist. Bei der Oxydation des Emetins und des Cephaelins entsteht nun in der Tat ein Fluorescenzindikator mit sehr ähnlichen Eigenschaften wie sie der aus Papaverin gebildete Indikator aufweist.

Wir stellten nun den zweifarbigen Fluorescenzindikator her unter Anwendung der Goldschmiedtschen Methode des oxydativen Abbaus des Papaverins.

G. Goldschmiedt[3]) gibt die Darstellungsweise der aus Papaverin entstehenden Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure wie folgt an. Die

[1]) Monatsh. f. Chem. 8, 510 (1887). — [2]) Journ. Chem. Soc. London 105, 1591 (1914); durch Chem. Zentrbl. 85, II, 787 (1914). — [3]) a. a. O.

Oxydation des Papaverins wird in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch kann mit etwa 50% Ausbeute Papaveraldin und mit ungefähr 20% Ausbeute 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure isoliert werden.

Nach der Vorschrift von G. Goldschmiedt werden 25 *g* Papaverin in ungefähr 2 *l* Wasser gelöst und langsam mit 5 *l* 2%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Temperatur soll 50° betragen. Der Ablauf der Reaktion nimmt einige Tage in Anspruch. Nach der völligen Entfärbung der Flüssigkeit wird das Gemisch filtriert, der Niederschlag in kaltem Wasser suspendiert und das Mangandioxyd durch Einleiten von Schwefedioxydgas in Lösung gebracht. Das nach dem Lösen zurückgebliebene gelblichweiße Pulver wird mit heißer verdünnter Salzsäure extrahiert und der Rückstand aus Äthylacetat umkrystallisiert. Der durch Salzsäure extrahierbare Teil besteht aus schönen gelben Krystallnadeln von Papaveraldin-chlorhydrat. Aus dem Essigäther krystallisiert der Fluorescenzindikator in farblosen Nadeln; durch filtriertes ultraviolettes Licht angeregt, leuchtet er in saurer Lösung gelb, in alkalischer Lösung blau. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Der dargestellte Fluorescenzindikator ist aber bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser sehr schwer, und zwar etwa zu 0,01%, in Alkohol etwas besser löslich. In anderen organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit etwas besser; der gelöste Indikator wird aber in dem Sinne verändert, daß er, unabhängig von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung, nur in einer Farbe, und zwar entweder gelb oder blau fluoresciert. Benzol und Toluol lösen den Indikator gut, der dabei seine Indikatoreigenschaft behält. Diese Lösungsmittel sind aber mit Wasser nicht mischbar und schwimmen in Form von stark leuchtenden Tropfen auf der Oberfläche der zu titrierenden Lösung, was die Beobachtung des Farbumschlages stark beeinträchtigt. Glycerin erwies sich als am besten geeignet zur Herstellung der Indikatorlösung. Wasserfreies Glycerin löst etwa 0,10% Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure, die ihre Indikatoreneigenschaften beibehält. Diese Stammlösung verdünnten wir im Verhältnis 1:1 mit absolutem Alkohol und die so erhaltene Lösung weiter mit Wasser im Verhältnis 1:9. Mit der auf diese Art bereiteten Indikatorlösung bestimmten wir das Farbumschlagsintervall der Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure, die Sichtbarkeitsgrenze ihrer Fluorescenz und die Wirkung der ihre Fluorescenz beeinflussenden Ionen.

Das Farbumschlagsintervall der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure liegt beim p_H-Wert 9,5—11,0. Die Farbe der Fluorescenz ist in saurer Lösung gelb, in alkalischer Lösung blau.

5 γ Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure geben in 5 *ccm* n-Essigsäure noch eine entschieden gut erkennbare Fluorescenz; die Sichtbarkeitsgrenze

der Fluorescenz der als Indikator angewendeten Säure beträgt also 5 γ, die Grenzkonzentration 1:1000000. In 5 *ccm* n-Natronlauge ist die Sichtbarkeitsgrenze des Indikators 6 γ, die Grenzkonzentration 1:833000.

A. Untersuchungen in saurer Lösung.

Wir untersuchten die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure neben den am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen in n-Essigsäure. Die Untersuchungen führten wir genau wie bei der Chininsäure durch[1]).

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Indikators neben den am häufigsten vorkommenden Anionen.

Anionen	SO_4'' γ	PO_4''' γ	BO_3''' γ	Cl' γ	Br' γ	J' γ	SCN' γ	NO_3' γ	MoO_4'' γ
Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure	10	6	6	10	10	30	50	10	12

b) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Indikators neben den am häufigsten vorkommenden Kationen.

Kationen	Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure γ	Kationen	Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure γ
$Pb^{\cdot\cdot}$	6	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	500
$Ag^{\cdot}$	6	$Mn^{\cdot\cdot}$	10
$Hg^{\cdot}$	20	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	20
$Hg^{\cdot\cdot}$	30	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	20
$Cu^{\cdot\cdot}$	30	$Zn^{\cdot\cdot}$	20
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	10	$Ca^{\cdot\cdot}$	5
$Cd^{\cdot\cdot}$	10	$Sr^{\cdot\cdot}$	5
$As^{\cdot\cdot\cdot}$	10	$Ba^{\cdot\cdot}$	20
$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	20	$Mg^{\cdot\cdot}$	20
$Sn^{\cdot\cdot}$	20	$Na^{\cdot}$	5
$Co^{\cdot\cdot}$	30	$Li^{\cdot}$	20
$Ni^{\cdot\cdot}$	10	$K^{\cdot}$	5
$Fe^{\cdot\cdot}$	10	$NH_4^{\cdot}$	10

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 266 (1938).

c) Die Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure in verschiedenen Säuren.

	Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure γ		Sichtbarkeitsgrenze der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure γ
n-Schwefelsäure . .	10	n-Salpetersäure . .	6
n-Salzsäure	10	n-Essigsäure	5

B. Untersuchungen in alkalischer Lösung.

Wir untersuchten die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure. Die Untersuchungen führten wir genau wie bei der Chininsäure durch[1]).

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die Wirkung der am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen auf die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure als Fluorescenzindikator ganz gering ist. Dieser Umstand erhöht den Wert des Indikators ganz besonders.

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7 Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure neben dem am häufigsten vorkommenden Anionen.

Anionen	—	SO_4''	PO_4'''	BO_3'''	Cl'	Br'	J'	SCN'	NO_3'	MoO_4''
	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ
Sichtbarkeitsgrenze der 6,7 Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure	6	20	30	20	20	20	40	100	20	20

b) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure neben amphoteren Verbindungen

Amphotere Verbindungen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure γ	Amphotere Verbindungen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure γ
—	6	$Sb(OH)_5$.	10
$Pb(OH)_2$ . .	10	$Zn(OH)_2$.	20
$As(OH)_3$ . .	10	$Al(OH)_3$.	20
$As(OH)_5$ . .	10	$Cr(OH)_3$.	20

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 266 (1938).

c) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure neben amminbildenden Kationen.

Kationen	Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure γ	Kationen	Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure γ
—	6	Co-Ammin	300
Ag-Ammin	10	Ni- „	50
Cu- „	50	Zn- „	20
Cd- „	20		

Die Indikatorlösung war eine 0,1%ige Lösung von 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure in wasserfreiem Glycerin, die mit Alkohol im Verhältnis 1:1 verdünnt wurde. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit farblos, so wird empfohlen, zu 100 *ccm* 0,2 *ccm* (200 γ Indikator) zu verwenden. Ist die Flüssigkeit gefärbt, so soll man zu 100 *ccm* 1 *ccm* (1000 γ Indikator) verwenden.

A. Titrationen in farblosen Flüssigkeiten.

Einwage	Angewendeter Indikator	
	Phenolphthalein	6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure
	Verbrauchte *ccm* etwa 0,1 n-Essigsäure	
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge	23,18	23,75
	23,22	23,70
	23,18	23,76
	23,20	23,80
	23,22	23,80
	23,22	23,72
Mittelwert:	23,20	23,75

Einwage	Angewendeter Indikator	
	Phenolphthalein	6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure
	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,6 n-Essigsäure	
10 *ccm* n-Natronlauge	14,30	14,30
	14,30	14,30
	14,28	14,28
	14,30	14,27
	14,26	14,30
	14,30	14,30
Mittelwert:	14,29	14,29

B. Titrationen in mit „Columbiabraun R" gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,1 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des braunen Farbstoffs in *mg*				
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	3 *mg* *ccm*	6 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge		23,80	23,80	23,90	23,85
		23,75	23,75	23,85	23,85
		23,85	23,75	23,80	23,84
		23,80	23,82	23,85	23,86
		23,82	23,84	23,88	23,88
		23,82	23,80	23,90	23,90
Mittelwert:	23,75	23,81	23,79	23,87	23,87
△	—	+0,06	+0,04	+0,12	+0,12

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,6 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des braunen Farbstoffs in *mg*			
	0 *mg* *ccm*	10 *mg* *ccm*	20 *mg* *ccm*	30 *mg* *ccm*
10 *ccm* n-Natronlauge		14,28	14,30	14,34
		14,30	14,28	14,36
		14,32	14,32	14,36
		14,32	14,31	14,35
		14,30	14,32	14,36
		14,30	14,32	14,31
Mittelwert:	14,29	14,31	14,31	14,35
△	—	+0,02	+0,02	+0,06

C. Titrationen in mit „Tartrazin XX" gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,1 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des gelben Farbstoffs in *mg*	
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge		23,90
		23,92
		23,95
		23,85
		23,87
		23,90
Mittelwert:	23,75	23,91
△	—	+0,16

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,6 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des gelben Farbstoffs in *mg*					
	0 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	3 *mg* *ccm*	4 *mg* *ccm*	6 *mg* *ccm*	10 *mg* *ccm*
10 *ccm* n-Natronlauge		14,35	14,34	14,35	14,33	14,36
		14,34	14,32	14,36	14,36	14,38
		14,33	14,34	14,34	14,36	14,38
		14,35	14,33	14,34	14,37	14,35
		14,36	14,36	14,36	14,38	14,38
		14,36	14,36	14,37	14,38	14,38
Mittelwert:	14,29	14,35	14,34	14,35	14,37	14,37
△	—	+ 0,06	+ 0,05	+ 0,06	+ 0,08	+ 0,08

D. Titrationen in mit „Methylenblau" gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,1 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des blauen Farbstoffs in *mg*				
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	4 *mg* *ccm*	6 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge		23,95	23,94	23,92	23,94
		23,90	23,92	23,92	23,90
		23,90	24,00	23,90	23,96
		23,87	23,92	23,96	23,94
		23,94	23,95	23,96	23,98
		23,95	23,96	23,99	24,00
Mittelwert:	23,75	23,93	23,96	23,94	23,96
△	—	+ 0,18	+ 0,21	+ 0,19	+ 0,21

Einwage	Verbrauchte *ccm* an etwa 0,6 n-Essigsäure neben folgenden Mengen des blauen Farbstoffs in *mg*				
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	6 *mg* *ccm*	10 *mg* *ccm*
10 *ccm* n-Natronlauge		14,30	14,35	14,35	14,35
		14,32	14,35	14,36	14,38
		14,32	14,32	14,38	14,38
		14,30	14,32	14,34	14,34
		14,32	14,35	14,35	14,40
		14,30	14,33	14,38	14,38
Mittelwert:	14,29	14,31	14,33	14,36	14,37
	—	+ 0,02	+ 0,04	+ 0,07	+ 0,08

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß der bei dem oxydativen Abbau des Papaverins entstehende Stoff, der die Eigenschaften eines Fluorescenzindikators besitzt, mit der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure identisch ist.

2. Die am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen beeinflussen die Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure kaum, was bei ihrer Anwendung als Indikator sehr günstig ist.

3. Das Farbumschlagsintervall der Fluorescenz der 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure liegt beim p_H-Wert 9,5—11,0, ist also bei der Titration von starken und schwachen Säuren und starken Basen in gefärbten Lösungen anwendbar.

4. Es wurde festgestellt, daß die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure zur Titration von stark gefärbten Lösungen geeignet ist.

5. Da die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-l-carbonsäure ein zweifarbiger Indikator ist, besitzt sie den Vorteil, daß eine Veränderung der Menge des angewendeten Indikators das Farbumschlagsintervall kaum beeinflußt.

Über das Acetono-chloro-hämin bei der Blutexpertise.

(Zugleich eine ergänzende Bemerkung zu der Arbeit von M. Wagenaar: Über ein neues krystallinisches Blutfarbstoffderivat.)

Von

A. F. Richter und M. Hofman.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Karls-Universität Prag.

[Eingegangen am 19. April 1938.]

Als neues Verfahren zum Blutnachweis wird von M. Wagenaar[1]) die Darstellung des Acetono-chloro-hämins empfohlen; von diesem Vorgehen wird behauptet, daß es der Teichmannschen Reaktion überlegen ist.

Als erste haben M. Nencki und J. Zaleski[2]) das Acetono-chloro-hämin dargestellt; sie bemerken dazu folgendes: „Die Krystallisationsfähigkeit des Hämins aus Aceton ist eine so große, daß das Aceton ebensogut wie Eisessig zum gerichtlichen Nachweis von Blut verwendet werden kann.“ Es bleibt ein Verdienst von Wagenaar, die Überlegenheit der Acetono-hämine bei der Blutexpertise unterstrichen zu haben.

Zu seiner Vorschrift wird bemerkt, daß der notwendige Zusatz von Mineralsäure zweckmäßig auf die Salzsäure beschränkt wird. In der Untersuchung des einen von uns[3]) über die Komplexchemie des Zentral-

---

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 417 (1935). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **30**, 384 (1900). — [3]) A. F. Richter, Ztschrft. f. physiol. Chem., im Druck.

eisens in Protohämin wurde nämlich die ältere Erfahrung, daß nicht jedes Säureradikal an das Eisen angelagert werden kann, bestätigt und experimentell erweitert. Die Krystallisation, die z. B. auf Zusatz von Schwefelsäure, Perchlorsäure, Jodwasserstoffsäure und dgl. eintritt, ist durch das gleichzeitige Vorhandensein von Chlorid-Ionen bedingt, wie folgende Versuche annehmen lassen:

100 *ccm* des oxalsäurehaltigen acetonischen Auszuges, der nach Vorschrift von A. Hamsík[1]) aus dem acetonischen Blutkoagulum dargestellt worden war, überließ man ohne jeden weiteren Zusatz — also auch ohne Wasserzusatz — der Krystallisation. Nach etwa 24—48 Stdn. schieden sich besonders an den Wänden des Gefäßes charakteristische, ungewöhnlich große Krystalle des Acetono-chloro-hämins aus. Die Ausbeute betrug etwa 50 *mg*, d. h. etwa $^1/_5$ der üblichen Ausbeute, die ungefähr 3 *g* ausmacht, wenn man das 1 *l* Blut entsprechende Koagulum mit $1^1/_4$ *l* oxalsäurehaltigen Acetons extrahiert. Zur völligen Ausbeute sind etwa 3 *l* Aceton nötig.

Das grob mit Aceton gewaschene und lufttrockene Präparat wurde analysiert.

2,780 *mg* Substanz gaben 0,196 *ccm* N (23° C, 743 *mm*)
3,084 *mg* Substanz gaben 0,223 *ccm* N (23° C, 742 *mm*)

$C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl.CH_3COCH_3$

Berechnet	7,89% N	8,18% CH_3COCH_3
Gefunden	7,95% N	—
	8,14% N	

Der Versuch, das Perchlorato-hämin mittels eines Zusatzes von Perchlorsäure, die sowohl zu den acetonischen Auszügen des Blutkoagulums als auch zur Lösung des reaktivierten Hämatins, d. i. des reinen Oxyhämins, im oxalsäurehaltigen Aceton zugegeben wurde, darzustellen, führte nicht zum Ziel. Bei dem aufeinander folgenden Zusatz von 1) 14 *ccm* 6%iger Überchlorsäure in 50%igem Aceton, 2) 10 *ccm* und 3) 15 *ccm* Wasser zu 100 *ccm* des oben erwähnten Auszuges des Blutkoagulums schied sich das Acetono-chloro-hämin aus, wie aus den nachstehenden Analysenzahlen ersichtlich ist.

0,2630 *g* der mit Aceton gewaschenen und lufttrocknen Substanz verloren bei der stathmographischen Trocknung[2]) im Bereich von 29° bis 151° C 0,0216 *g* am Gewicht, das sind 8,2%; der Hauptverlust erfolgte in dem Temperaturbereich von etwa 90° bis 125° C, wo sich das Plateau einstellte.

2,950 *mg* der lufttrocknen Substanz ergaben 0,194 *ccm* N (23° C, 748 *mm*)
3,112 *mg* der lufttrocknen Substanz ergaben 0,194 *ccm* N (22° C, 749 *mm*)
4,818 *mg* der lufttrocknen Substanz ergaben 0,300 *ccm* N (23° C, 748 *mm*)

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **190**, 199 (1930). — [2]) S. Škramovský, R. Forster und G. F. Huttig, Ztschrft. f. physik. Chem. (B) **25**, 1 (1934).

Zur weiteren Analyse wurde 12 Stdn. bei 110° C getrocknet.

4,457 *mg* der getrockneten Substanz ergaben 0,315 *ccm* N (24°C, 754 *mm*)

3,935 *mg* der getrockneten Substanz ergaben 0,98 *mg* AgCl (nach Carius).

Eine Messerspitze Substanz wurde mit gesättigter Bariumhydroxydlösung aufgekocht und das hämatinsaure Barium abfiltriert. Die mittels 0,2%iger Methylenblaulösung angestellte Probe von A. Monier[1]) auf Perchlorat-Ionen war negativ.

$C_{34}H_{32}N_4O_4FeClO_4 . CH_3COCH_3$

Berechnet	7,24% N	—% Cl	12,86% ClO_4	7,50% CH_3COCH_3
Gefunden	7,45	—	—	8,2%
	7,07	—	—	—
	7,11	—		

$C_{34}H_{32}N_4O_4FeClO_4$

Berechnet	7,83% N	—% Cl	13,90% ClO_4
Gefunden	8,06	6,16	0

Obgleich die gefundenen Stickstoffwerte die Annahme der Einführung des Überchlorsäurerestes in das Häminmolekül als wahrscheinlich erscheinen lassen, beweisen die Bestimmungen von Chlor, Perchlorsäure und Aceton, daß dieses Säureradikal nicht angelagert worden ist; die Abweichungen von den theoretischen Werten werden durch Beimischungen erklärt, denn die Krystallisation erfolgte aus einem 20% Wasser enthaltenden Medium.

Desgleichen konnte kein Acetono-jodo-hämin dargestellt werden; inwieweit das freie oder freigemachte Jod die Krystallisation hindert, bleibt zu untersuchen.

Ferner sind auch die Angaben von L. Wachholz[2]), daß alle Mineralsäuren und die meisten organischen Säuren zur Häminprobe geeignet sind, in dem Sinne zu deuten, daß deren Zustandekommen meistens an die Gegenwart der Chlorid-Ionen gebunden ist. Die Mineralsäure verursacht, besonders bei höherer Temperatur, leicht die Umwandlung der α-Struktur in die β-Struktur und dies ist wohl auch der Grund der Feststellung von M. Wagenaar, daß der von Teichmann empfohlene Eisessig nicht mit Erfolg durch andere Säuren ersetzt werden kann.

Die Angabe von M. Wagenaar[3]), daß die Teichmannsche Reaktion versagt, wenn etwa 2 Stdn. bei 105° C erhitzt worden ist, steht nicht im erwünschten Einklang mit unseren Beobachtungen; in diesem Sinne ist auch vielleicht z. B. der Befund von Hans Fischer, G. Hummel und A. Treibs[4]), daß das Rhodoporphyrin-monomethylester-Eisensalz durch schmelzendes Resorcin bei 180—190° C nicht verändert wird, anzuführen.

[1]) L. Rosenthaler, Toxikologische Mikroanalyse (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **5**, 328 (1902); vgl. auch diese Ztschrft. **79**, 103 (1930). — [3]) Diese Ztschrft. **79**, 110 (1930). — [4]) Ann. der Chem. **471**, 265 (1929).

Ein Präparat von Acetono-chloro-hämin, das von der Hauptmasse der anhaftenden Lipoide mit Petroläther befreit worden war, wurde bei der stathmographischen Untersuchung binnen 6 Stdn. im Temperaturbereich von 28°—192° C getrocknet, wobei es 1 Stde. bei 192° C gehalten wurde. Die Hamsíksche Reaktion auf die α-Struktur bei dem so vorbehandelten Präparat war positiv, wie aus der Abb. 28 zu erkennen ist; sie besteht im Erscheinen von igeligen Kügelchen oder sternartig gruppierten Spindeln, die nach Zugabe von 5%iger methylalkoholischer Kalilauge auftreten[1]). Die Reaktion wird bequem auf dem Objektglas als mikroskopische Reaktion durchgeführt und ersetzt bei der Untersuchung

Abb. 28.
Kaliumoxyhämin (selten beobachtetes mikroskopisches Bild).

Abb. 29.
Chlorohämin.

der Blutflecken vollauf die Teichmannsche Reaktion; sie kann durch Zusatz von Imidazol, das zur Bildung der rubinroten Krystalle einer Additionsverbindung[2]) führt, deutlicher gestaltet werden[3]).

0,1 *g* des in der beschriebenen Weise getrockneten Präparates wurde nach W. Küster mit 80% Ausbeute umkrystallisiert; die Krystallisation bestand aus schwarzen, undurchsichtigen eichelförmigen, spärlicher aus sechsseitigen sehr unscharf umrissenen Krystallen, die vorwiegend in Form von Doppelbesen und Büscheln sowie auch unregelmäßig gruppiert waren und an den Enden radiäre Struktur erkennen ließen; vereinzelt kamen auch Teichmannsche, gleichfalls opake Formen mit abgebogener Kante vor. Das mikroskopische Bild, das den Eindruck der β-Modifikation des Chlorohämins erweckt, ist in Abb. 29 wiedergegeben. Die

[1]) A. Hamsík, Publications de la faculté de médecine de l'université Masaryk **2**, 1 (1923). — [2]) A. Hamsík, Ztschrft. f. physiol. Chem. **241**, 156 (1936). — [3]) J. Šula, Casopis lékařů českých **76**, 19 (1937).

α-Strukturprobe ist positiv, wie aus Abb. 30 ersichtlich ist. Die zweite Umkrystallisation, die mit 50 *mg* vorgenommen wurde, ergab opake Sphäroide, die oft zu zweien verwachsen waren, und rosettenartige und besenartige Drusen und vereinzelt auch sechsseitige, schmale, parallel auslöschende Täfelchen. Die α-Strukturprobe ist ebenfalls im ganzen positiv! Das seltsame Ergebnis, daß die β-Formen, die gewöhnlich der β-Modifikation entsprechen, die Hamsíksche α-Reaktion liefern, ist dadurch erklärt, daß hier ein Gemisch der α-Modifikation und der „ψ-Modifikation" (alteriertes Molekül) vorliegt, das, wie bereits A. Hamsík[1]) hervorgehoben hat, als β-Modifikation auftritt.

Das Ausbleiben der Teichmannschen Formen, die im Schema der α-Formen als α_1-Formen bezeichnet werden[2]), ist demnach bei dem Vorkommen der wenn auch hochgradig alterierten Formen sowie der Krystalle der β-Modifikation bei der Blutexpertise als positiv zu bewerten.

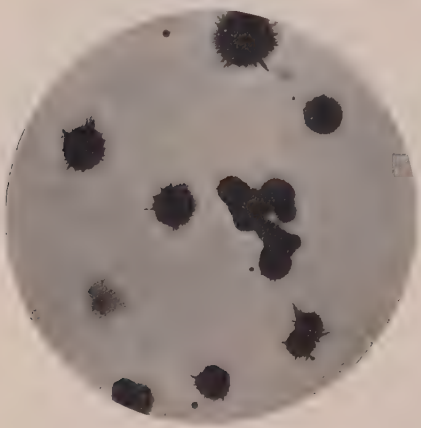


Abb. 30.
Kaliumoxyhämin.

Im zweiten Versuch wurde das im Probiergläschen befindliche Präparat von Acetono-chloro-hämin binnen $^1/_2$ Stde. auf 250° C gebracht und 40 Minuten bei dieser Temperatur erhitzt. Die Hamsíksche α-Reaktion war negativ, die Hämochromogen-Krystallisation, die nach Vorschrift von M. Wagenaar versucht wurde, war deutlich, aber spärlich. Die Umkrystallisation nach W. Küster lieferte mit 5% Ausbeute meistens ganz opake, krystallographisch unregelmäßig begrenzte α-Formen; die Hamsíksche α-Probe, die an den Krystallen durchgeführt wurde, war negativ. Die niedrige Ausbeute an krystallisiertem Hämin ist folgerichtig, denn das durch Erhitzen vorbehandelte Präparat löste sich in Pyridin-Chloroform nur zu einem recht geringen Teil. Die Hämochromogen-Krystallisation konnte mit dem unlöslichen Rückstand nicht erzielt werden; um so weniger war dies für die Hamsíksche Reaktion zu erwarten, denn die Löslichkeit in einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 5%igem Methylalkohol war nur noch ganz gering.

Ein weiterer Teil des Acetono-chloro-hämins wurde $^1/_2$ Stde. direkt bei 280° C erhitzt. Die Gestalt der Krystalle bleibt unverändert, nur die

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **241**, 156 (1936). — [2]) A. F. Richter, a. a. O.

Unterschiede in der Absorption werden verstärkt; zwischen gekreuzten Nicols sind die Krystalle anisotrop. Bei der Hämochromogen-Krystallisation erscheinen hierunter vereinzelte rubinrote Krystalle. Mit den in Pyridin-Chloroform unlöslichen Rückständen der auf 250° C und 280° C erhitzten Präparate konnte weder eine kennzeichnende Krystallisation noch eine zum spektroskopischen Nachweis genügende Hämochromogenlösung erzielt werden.

Unsere zum Teil hier mitgeteilten Versuche haben ergeben, daß die von M. Wagenaar angegebene Temperatur von 250° C tatsächlich an der Grenze der Nachweisbarkeit der prosthetischen Gruppe mit den beschriebenen Reaktionen liegt; als erste versagt die Teichmannsche Reaktion in ihrer reinen Form; die Hamsíksche Reaktion hat man bei den auf 240° C erhitzten Präparaten beobachten können; strukturunempfindlich ist die Hämochromogen-Reaktion, denn sie wird auch von den β-Häminen geliefert.

Zusammenfassung.

Es wurde erwiesen, daß nicht jedes Säureradikal in das Häminmolekül bzw. in dessen Acetonoaddukt eingelagert werden kann. Die Natur der zugesetzten Säure erscheint irrelevant, da im Blutflecken die Cl′-Ionen zugegen zu sein pflegen.

Bei der Ausführung der Teichmannschen Reaktion tritt unter der Einwirkung der Mineralsäure bei der erhöhten Temperatur leicht die Umwandlung in die β-Modifikation ein; ebenfalls strukturempfindlich ist die Hamsíksche Reaktion, die mittels methylalkoholischer Kalilauge ausgeführt wird.

Die Hämochromogen-Reaktion wird auch von den β-Häminen geliefert; sie ist strukturunempfindlich, welcher Umstand bei dem Blutnachweis zu berücksichtigen ist.

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Glycerin in wäßrigen Lösungen.

Von

Olle Juhlin.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Liljeholmener Stearinfabrik A. G., Stockholm.

[Eingegangen am 6. Mai 1938.]

Die gewöhnlichen Methoden, die man zur Glycerinbestimmung benutzt, sind nicht immer zuverlässig; so ist z. B. die Acetinmethode bei Glyceringehalten unter 50% wegen der Hydrolyse nicht verwendbar. Die Bichromatmethode aber gibt bei Analysen von wäßrigen Glycerinlösungen mit oxydierbaren Verunreinigungen zu hohe Resultate.

Die folgende neue Methode ist verwendbar sowohl für sehr verdünnte Lösungen, die Verunreinigungen enthalten, als auch für konzentrierte Glycerinlösungen.

Nach der Oxydationsgleichung

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2\,HBr$$

entspricht 1 Molekül Brom 1 Molekül Glycerin.

Ausführung: Von der zu analysierenden Glycerinlösung wägt man in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben so viel ein, daß die Einwage 0,002 bis 0,004 *g* 100%igem Glycerin entspricht. Wenn das Glycerin sauer ist, neutralisiert man mit 0,1 n-Kalilauge in Gegenwart von einem Tropfen Methylorangelösung als Indikator. Dann setzt man 10 *ccm* 0,1%iges Bromwasser hinzu, benetzt den Stöpsel mit Kaliumjodidlösung und läßt den Kolben 15 Min. lang ruhig stehen. Hierauf werden 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 50—100 *ccm* Wasser hinzugefügt; nunmehr wird das freigemachte Jod mit 0,02 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator titriert.

Berechnung: Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\frac{(a - b) \cdot 100 \cdot n \cdot 92{,}064}{2\,e} = \% \text{ Glycerin}$$

In dieser Gleichung bedeutet:

a die bei der Blindprobe verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,02 n-Thiosulfatlösung;

b die bei der untersuchten Probe verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,02 n-Thiosulfatlösung;

n die Normalität der Thiosulfatlösung;

e die Einwage in Milligrammen.

Eine einfache Variation der Schwefelbestimmung mit Hilfe der oxydierenden Alkalischmelze.

Von

A. L. Bernoulli und H. Stauffer.

Aus der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel.

[Eingegangen am 7. Mai 1938.]

Da wir eine große Zahl von Schwefelbestimmungen auszuführen hatten, arbeiteten wir ein einfaches Verfahren aus, da die sonst üblichen Methoden verhältnismäßig langwierig sind.

Wir gingen von dem Prinzip der oxydierenden Alkalischmelze aus, das schon von vielen Autoren verwendet wurde. Die bekanntesten Methoden dieser Art sind die von A. v. Asboth[1]), der die schwefelhaltige Substanz mit Natriumperoxyd in Gegenwart von Soda aufschließt, und die von Liebig-Du Ménil[2]), die mit einer Kaliumhydroxyd-Salpeterschmelze arbeitet. Unsere Methode berührt sich am nächsten mit denen von H. Kolbe[3]), O. Löw[4]), Margarethe Böse[5]) und M. J. D. van Leeuwen[6]), die alle mit einer Soda-Kaliumchloratschmelze arbeiten. Indem wir einige Modifikationen anbrachten, gelangten wir zu einem einfacheren Verfahren.

Ausführung.

Man gibt 0,1—0,2 *g* der getrockneten Substanz in einen Nickeltiegel von 120 *ccm* Inhalt (5,5 *cm* Höhe, 6 *cm* Durchmesser). Hierauf überschichtet man die Substanz mit 2 *g* Kaliumchlorat und 5 *g* Kaliumhydroxyd (beide reinst und schwefelfrei) und gibt 2—5 *ccm* Wasser hinzu, mit denen man etwa an der Tiegelwand haftende Substanzteilchen herunterspült. Ein kleinerer Nickeltiegel von 70 *ccm* Inhalt (4,5 *cm* Höhe, 5 *cm* Durchmesser) wird dann umgekehrt in den ersten hineingestülpt, so daß die zu schmelzende Masse vollkommen zugedeckt ist und beim Schmelzen keine Spritzverluste eintreten können. Der untere Tiegel wird zuerst mit ganz kleiner, entleuchteter Flamme während $^1/_2$ Stde. erhitzt. Gleichzeitig erwärmt man den kleineren umgestülpten Tiegel von oben mit einem schräg eingespannten Bunsenbrenner mit mittlerer, entleuchteter Flamme (Abb. 31), die während des ganzen Prozesses bei dieser Stärke gehalten wird. Auf diese Weise werden auch von unten heraufkommende Spritzer restlos umgesetzt. Nach $^1/_2$ Stde. wird die untere Flamme etwas vergrößert und allmählich im Laufe einer weiteren $^1/_2$ Stde. bis zur vollen Flammenhöhe gesteigert. Der Nickeltiegel ist dann auf Rotglut gebracht und wird noch $^1/_4$ Stde. bei dieser Temperatur belassen, wonach man beide Flammen abdreht.

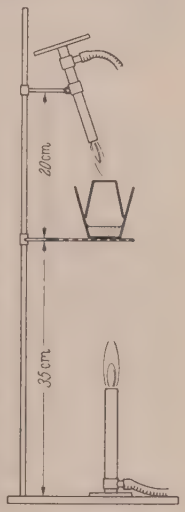


Abb. 31.

Nach dem Erkalten wird zuerst die Außenfläche, dann die Innenwand des kleineren Tiegels wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, um die an den Wandungen festsitzenden Spritzer zu lösen. Hierauf gibt man

[1]) Chem. Ztg. **19**, 2040 (1895); vgl. auch diese Ztschrft. **51**, 508 (1912). — [2]) Arch. der Pharm. **52**, 67 (1835). — [3]) Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, Supplementband, 1. Aufl., S. 205 (1850). — [4]) Arch. f. ges. Physiol. (Pflüger) **31**, 394 (1883); vgl. diese Ztschrft. **24**, 474 (1885). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 2000 (1920). — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **11**, 103 (1892).

in den großen Tiegel etwa 50 *ccm* heißes Wasser zum Lösen der Hauptschmelze und wäscht dann auch diesen Tiegel wiederholt mit heißem Wasser. Die Lösung wird mit konz. Salzsäure leicht angesäuert, wobei Kohlendioxyd entweicht, und eine kurze Zeit aufgekocht, um das Kohlendioxyd ganz zu vertreiben. Hinterher gibt man die heiße Lösung durch ein kleines Filter zur Befreiung von Verunreinigungen (Nickeloxyd usw.); nach Verdünnung auf ungefähr 300 *ccm* fällt man im Filtrat in der Siedehitze das Sulfat aus, indem man tropfenweise etwa 0,5 n-Bariumchloridlösung hinzugibt. Der Niederschlag, den man zunächst über Nacht absitzen läßt, wird in der üblichen Weise in einen Porzellanfiltertiegel abfiltriert, gewaschen und geglüht.

Analysenbeispiele.

Zum Beweis der Brauchbarkeit der Methode mögen folgende Beispiele angeführt werden:

Substanz	S berechnet %	S gefunden %	Differenz %
p-Toluolsulfonsäure $CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . OH + 1\,H_2O$	16,86	16,99	+ 0,13
Sulfanilsäure $NH_2 . C_6H_4 . SO_2 . OH$.	18,52	18,49	— 0,03
p-Toluolsulfonchlorid $CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . Cl$	16,83	16,91	+ 0,08
Diphenylthioharnstoff $CS(NH . C_6H_5)_2$	14,05	14,34	+ 0,29
Dimethylamidobenzylidenrhodanin $C_{12}H_{12}N_2S_2O$	24,27	24,06	— 0,21

Daraus ersieht man, daß die Fehlergrenze $\pm 0{,}3\%$ beträgt, was auch unsere übrigen, nicht aufgeführten Analysen zeigen.

Bemerkungen.

Der Vorteil unserer Methode besteht, wie schon erwähnt, in ihrer Einfachheit; man braucht weder Apparatur noch Substanzmischung lange vorzubereiten. Auch treten keine Explosionen auf, wenn man sich genau an die Vorschrift hält. Sie ist deshalb der Salpeterschmelze vorzuziehen, weil die Nitrat-Ionen beim Fällen des Sulfats durch Bariumchlorid sehr leicht mitgefällt werden, weswegen man das Nitrat vorher mit konz. Salzsäure abrauchen müßte. In unserer Schmelze bilden sich außer dem Sulfat nur Carbonat und aus dem Kaliumchlorat Chlorid und Perchlorat, die beide nur wenig okkludiert werden.

Wir haben das Verfahren vorläufig nur auf feste Substanzen angewendet.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
H. Brückner.

Volumetrie. Für die Berechnung des Blindwertes bei volumetrischen Bestimmungen, bei denen für die Erzielung eines Farbumschlages ein Überschuß an Lösung erforderlich ist, hat B. Park[1]) Beispiele angeführt.

Untersuchungen über die Bestimmung geringer Konzentrationen in der Alkalimetrie hat S. L. Kagan[2]) vorgenommen. Die geeignetste Konzentration zur Titration einer 0,02 n-Barithydratlösung war eine 0,01—0,02 n-Salzsäurelösung.

Für die Verwendung von Borax als acidimetrische Ursubstanz soll nach einer Mitteilung von F. H. Hurley[3]) die Temperatur beim Umkrystallisieren des handelsüblichen Produktes 55° nicht überschreiten. Das Trocknen der abgesaugten Krystallmasse erfolgt, indem durch diese mehrfach absoluter Alkohol und schließlich Äther hindurchgesaugt wird. Beim Stehen an der Luft verliert der Borax langsam Krystallwasser, und zwar nach 25 Tagen 0,07%, nach 50 Tagen etwa 1%. Der Vorschlag von H. Menzel[4]), die Trocknung über Kochsalz und Saccharose vorzunehmen, wurde nachgeprüft und als gangbar bestätigt.

Eine geeignete jodometrische Urtitersubstanz mit hohem Äquivalentgewicht stellt nach einer Mitteilung von G. Vavrinecz[5]) das Ammoniumcuprichlorid $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2\,H_2O$ (277,51) dar. Dieses ist vollkommen luftbeständig und verliert auch beim Stehen über Calciumchlorid seinen Krystallwassergehalt nicht. Das eingewogene Doppelsalz wird in 1—2 *ccm* Wasser gelöst und nach Zugabe von 0,5 *g* Kaliumjodid sofort titriert. Falls die Thiosulfatlösung ein alkalisch wirkendes Konservierungsmittel enthält, wird der Lösung zuvor etwas Essigsäure zugegeben.

Im Rahmen von Untersuchungen auf dem Gebiet der Jodometrie wurde die Bedeutung der Jodidkonzentration in verdünnten Jodlösungen von R. W. Teiss[6]) nachgeprüft. Die volumetrische Bestimmung stark verdünnter Jodlösungen mit Natriumthiosulfatlösung ergibt stets dann einwandfreie Werte, wenn die Konzentration an Kaliumjodid 1% überschreitet. Bei geringeren Konzentrationen des letzteren erfolgt die Umsetzung stufenweise, wahrscheinlich infolge einer Hydrolyse des Jods gemäß der Gleichung

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJ + HJO;$$

während der Titration wird dieses Gleichgewicht nach links verschoben.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 32 (1936). — [2]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 179 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3337 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 220 (1936). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **224**, 1, 10 (1935). — [5]) Magyar chem. Folyóirat **42**, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1029 (1936). — [6]) Journ. allg. Chem. (russ.) **4**, 1364 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2177 (1936).

Bei Untersuchungen über die Autokatalyse im Reaktionssystem ChromIII-oxyd-Bromat und über den Einfluß der Bromide als Lösungskomponenten hat R. Lydén[1]) folgendes festgestellt. Wasserfreies ChromIII-oxyd wird von anfangs neutralen Alkalibromatlösungen aufgelöst und zu Chromat bzw. ChromVI-oxyd oxydiert, wobei das Bromat zu freiem Brom reduziert wird. Die Oxydationswirkung der Bromatlösung wird durch alkalische Mittel (Alkalihydroxyde und -carbonate) vollständig verhindert. Die oxydative Auflösung des ChromII-oxyds in Bromatlösungen verläuft autokatalytisch, wobei die bei der Umsetzung entstehenden Wasserstoff-Ionen die Katalyse bewirken. Die Reaktionsgeschwindigkeit der oxydativen Auflösung des ChromIII-oxyds in Bromatlösungen kann durch Zusatz von Bromid verzögert werden, weil die Brom-Ionen eine Beseitigung der katalytisch wirkenden Wasserstoff-Ionen zur Folge haben.

Die Verwendbarkeit von VanadinII-sulfat als Reduktionsmittel in der Volumetrie hat P. C. Banerjee[2]) behandelt. Als Reagens dient eine durch elektrolytische Reduktion hergestellte Lösung von Ammoniumvanadinsulfat $VSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6\,H_2O$. Ferrisalzlösungen können mit dem Reagens in salz- und schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kaliumrhodanid direkt titriert werden. Ferrosalze müssen zuvor oxydiert werden. Für Kupferbestimmungen setzt man zu der sauren Lösung etwas reinstes Ferrosulfat und Kaliumrhodanid hinzu und titriert daraufhin direkt. Für Chrombestimmungen muß dieses als Chromat vorliegen. Dreiwertige Chromsalze werden zuvor mit Natriumsuperoxyd oxydiert, der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd wird verkocht und die Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Abkühlen gibt man zu der Lösung einen Überschuß an Reagenslösung zu und titriert mit einer eingestellten Ferriammoniumlösung in Gegenwart von Kaliumrhodanid als Indikator zurück.

Auf ein Gerät für die Titration von Zuckerlösungen von E. West[3]) kann verwiesen werden. H. Brückner.

Elektrometrische Titration. Die Schaltung für ein fortlaufend anzeigendes Elektronenröhren-Leitfähigkeitsmeßgerät nach R. L. Garman[4]) zeigt die Abb. 32 (S. 345). Das Prinzip desselben beruht darauf, daß einerseits die Ausgangsspannung einer Wheatstoneschen Brücke eine parabolische Funktion des Widerstandes eines der Brückenzweige ist, daß anderseits die Anodenstrom-Gitterspannungskurve einer Röhre im Gebiet hoher negativer Gitterspannungen ebenfalls nicht linear verläuft, daß aber durch geeignete Überlagerung der beiden Kurven eine Schaltung möglich ist, bei der der Anodenstrom einer Röhre eine lineare Funktion des Widerstandes eines Brückenzweiges darstellt. Eine derartige Überlagerung läßt sich zwar nicht vollständig, aber in erster Annäherung und in einer für die Bedürfnisse der Leitfähigkeitstitrationen ausreichenden

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 46 (1935). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 198 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1392 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 62 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 146 (1936).

Weise erreichen. Bei der nach diesem Grundsatz arbeitenden Meßeinrichtung findet eine Triode 6A6 mit zwei Systemen Anwendung, die ungefähr der deutschen Röhre KDD 1 entspricht. Das obere System dieser Röhre arbeitet als Oszillator, die Wechselspannungen, die er am Widerstand R_6 hervorruft, werden durch die Kondensatoren C_3 und C_4 an die Brücke gelegt. Die Spannung der unbalancierten Brücke wird der Primärwicklung des Aufwärtstransformators T_2 zugeführt, während die Ausgangsspannungen dieses Transformators dem Gitter des unteren Systems der Röhre zugeführt werden, das durch Einregelung von R_3 eine negative Vorspannung erhalten hat. Zur Empfindlichkeitsregelung dient der hochohmige Widerstand R_2, der es möglich macht, bei Titrationen mit großen Widerstandsänderungen die Ausschläge des Meßinstrumentes zu reduzieren. Unter diesen Bedingungen zeigt das Mikro-

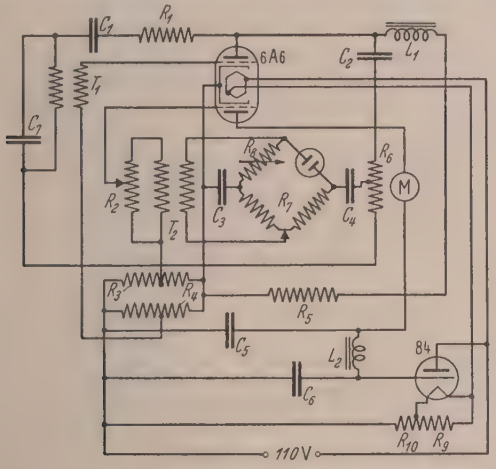


Abb. 32.

ampèremeter M die „Abweichungsspannungen" der Brücke vom Gleichgewicht an, und zwar wachsen die Ausschläge in dem Maße, in dem die Brückenspannung vom Gleichgewicht abweicht. Im gleichen Maße, in dem der Widerstand der Leitfähigkeitszelle wächst, nimmt auch der Nebenschlußwiderstand zwischen der Anodenseite der Drossel L_1 und der Kathodenseite zu. Das hat zur Folge, daß die Spannung an den Brückenenden wächst und die Anodenstrom-Gitterspannungskurve der Röhre sich in dem Sinne ändert, daß der resultierende Anodenstrom eine nahezu lineare Funktion des Widerstandes der Leitfähigkeitszelle darstellt. Es läßt sich so erreichen, daß die Ampèremeter-Anzeige in einem Bereich der Anodenströme zwischen 100 und 500 Mikroampère linear verläuft.

Eine Elektronenröhren-Schaltanordnung mit Netzanschluß für Titrationen haben ferner H. H. Willard und O. B. Hager[1])

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 144 (1936).

beschrieben. Die Besonderheit der Apparatur (Abb. 33) beruht darauf, daß im Gegensatz zu ähnlichen auf dem Wheatstoneschen Prinzip beruhenden Einrichtungen die Röhren in den Brückenzweigen nicht nur als veränderliche Widerstände dienen, sondern auch zugleich die zum Betrieb der Schaltung erforderlichen Wechselströme gleichrichten und dadurch Batterien, Gleichrichter und Filter überflüssig machen. Dadurch ergibt sich ein wesentlich einfacherer Aufbau der Schaltung, eine leichtere Bedienung und geringere Störanfälligkeit der Einrichtung. Als Röhre wird Triode 6A6 (entsprechend etwa der deutschen Röhre KDD1) verwendet, als Ablesegerät benutzt man ein Mikroampèremeter M mit 3,5-ohmiger Spule und 150 Skalenteilen, als Transformator findet ein normaler Rundfunk-Netztransformator für 10 mAmp. bei 220 Volt Anwendung. Der feste Widerstand R_p begrenzt den Gitterstrom; sein Wert hängt von der Röhrencharakteristik ab und läßt sich daher nicht vorausbestimmen, sondern muß jeweils zuvor ermittelt werden. R_c ist ein Drahtwiderstand von 1000 Ω für 3 Watt Belastung, der Wert des Widerstandes R_5 hängt von dem der Hochspannungswicklung des Netztransformators ab und errechnet sich nach dem Ausdruck 480 (E_T—220), worin E_T die Transformatorspannung ist. R_5 ist ein Nebenschlußwiderstand für das Mikroampèremeter und hat den Wert 20 Ω, R_4 ist ein Rundfunkpotentiometer von 50 Ω, während R_3 ein Rundfunkpotentiometer von 2000 Ω darstellt. Zur Verminderung des Gitterstromes dient folgende Maßnahme: Ein einigermaßen empfindliches Galvanometer wird mit den EMK-Klemmen verbunden, und der Schalter wird so gelegt, daß es in den Gitterkreis geschaltet ist. Dann wird R_p zwischen weiten Grenzen verändert und dabei zunächst mit dem einen, dann mit dem anderen Gitter verbunden. In einer dieser Stellungen zeigt das Galvanometer für gewisse Werte von R_p kleinste Ströme, die 0,5 Mikroampère nicht übersteigen dürfen und bei geeigneten R_p-Werten sogar nur 0,1 Mikroampère oder weniger betragen.

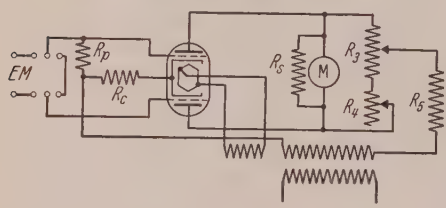


Abb. 33.

Untersuchungen über die Platinelektrode haben vor einiger Zeit A. Frumkin und A. Schlygin[1]) durchgeführt. Die Messungen erstreckten sich auf die Bestimmung der zur Aufladung der Elektrode bis zu einem bestimmten Potential notwendigen Elektrizitätsmenge und auf die Menge der Ionen, die die äußere Belegung der Doppelschicht bei verschiedenen Potentialen bilden. Die Ergebnisse sind in der Originalarbeit in Kurventafeln zusammengestellt. H. Brückner.

Indikatoren. Einen zusammenfassenden Aufsatz über die Anwendbarkeit der Fluorescenzindikatoren hat M. Déribéré[2])

[1]) Compt. rend. Doklady (russ.) **2**, 173 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 21 (1935). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 37 (1936).

kürzlich veröffentlicht. Von der Vielzahl der bisher vorgeschlagenen Indikatoren haben sich folgende in besonderem Maße bewährt:

Indikator	Fluorescenzbereich p_H	Fluorescenzfarbe
Eosin G oder Eosingelb .	0—3	nach grünlichgelb
Esculin	1—1,5	von schwach indigo nach intensiv blau
Fluorescein	3,8—4,3	schwach blau nach intensiv grün
Chinin (1. Umschlag) . .	3,8—4,5	intensiv blau nach schwach violett
Eosin	3,9—4,5	nach grünlichgelb
Erythrosin	4,0—4,4	nach gelbgrün
Dichlorfluorescein . . .	4,0—6,6	bläulich nach intensiv grün
Acridin	4,8—5,0	intensiv grün nach blauviolett
Säure Neville-Winther	6,0—6,5	nach intensiv blau
Umbelliferon	$\sim$6,6	schwach indigo nach intensiv blau
Chinin (2. Umschlag) . .	8,5—9,0	schwach violett nach Auslöschung
β-Naphthol	9,5	intensiv blauviolett nach schwach blauviolett
Eosin BN	10,5—14,0	nach grünlichgelb

Im Anschluß daran hat M. Déribéré[1]) die Eigenschaften der Säure Neville-Winther besprochen. Diese besitzt die Formel

$$1,4\text{-}C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_3H,$$

sie ist in trockenem Zustand gräulich gefärbt, besitzt einen schwach sauren Charakter und ist schwer löslich in Wasser. Die Salze dieser Säure sind abgesehen von dem Zinksalz gut in Wasser löslich. Ihre Fluorescenz nimmt mit abnehmender Konzentration stark zu; als Indikator verwendet man je 10 *ccm* Lösung einen Tropfen der kalt gesättigten Lösung der Säure. H. Brückner.

Verschiedene Apparate. Auf die Zweckmäßigkeit der Anbringung von Rückschlagventilen in Spritzflaschen hat F. H. Smith[2]) hingewiesen. Beim Einsetzen eines Ventils in das aufsteigende Flüssigkeitsrohr wird erreicht, daß nach der Entspannung des Druckes keine Flüssigkeit mehr nachtropft. Überdies bleibt das Steigrohr stets voll Flüssigkeit, die tropfenweise entnommen werden kann. Ein Ventil im Einblaserohr verhindert ein Verdampfen leichtflüchtiger Lösungsmittel und schützt den Mund vor Dämpfen. In Einzelfällen empfiehlt es sich sogar, in beide Rohre Rückschlagventile einzusetzen.

Eine Glaspumpe für die Umwälzung von Gasen gegen mäßige Druckwiderstände von J. C. Balsbaugh, R. G. Larsen und D. A. Lyon[3]) beruht auf folgendem Prinzip. Als Pumpe dient ein Zylinder mit Kolben, der den Spritzen für subcutane Einspritzungen genau nachgebildet ist und von einem mechanisch hin- und herbewegten Solenoid

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [3] **18**, 120 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 400 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. **28**, 682 (1936).

bewegt wird. Die Pumpe vermag bei einem Gegendruck von 16 *mm* Quecksilberhöhe ein Volumen von 2100 *ccm* Gas/Min. zu fördern; der Höchstdruck, der überwunden werden kann, beträgt 210 *mm* Quecksilberhöhe.

Eine mittels eines Elektromotors angetriebene Umwälzpumpe für Gase in einem geschlossenen System bei normalem Druck, die aus Glas hergestellt ist, hat G. Barr[1]) beschrieben. Hinsichtlich aller Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Über Laboratoriumsrührer, die an Stelle der Flügel Drähte besitzen, hat E. B. Hershberg[2]) berichtet. Die Rührer haben sich vor allem dann bewährt, wenn Gemische, die feste Körper enthalten, durchgerührt werden sollen, wie bei Friedel-Crafts-Reaktionen, Reaktionen mit Natrium u. a. m. Die Drähte werden am unteren Ende der Rührachse befestigt und passen sich im Kolben leicht an dessen Wandung an, ohne zu kratzen und können auch leicht aus dem Kolben wieder herausgezogen werden. Vor allem besitzen Drähte aus Chrom-Nickel- und aus Kupfer-Silber-Legierungen die notwendige Steifigkeit und Federung sowie die erforderliche Korrosionsfestigkeit. Die Lagerung der Rührachse soll in Abständen von wenigen Zentimetern mittels zweier Kugellager erfolgen.

Auf die Beschreibung eines Gaswäschers von W. Mc K. Martin[3]) kann kurz verwiesen werden. Der Wäscher besteht aus einem Erlenmeyerkolben mit langem aufgesetztem Hals, um den eine Glasspirale gelegt ist, die in das ausgebauchte Oberteil dieses Halses einmündet. Das durch den Hals durchgeführte Gaseinleitungsrohr mündet mittels einer Düse in das untere Ende der Spirale ein, durch welche die Gasblasen langsam hindurchperlen, so daß eine sehr intensive langandauernde Waschwirkung erzielt wird. Der dabei gleichzeitig bewirkte Umlauf der Waschflüssigkeit ermöglicht ihre weitgehende Ausnutzung.

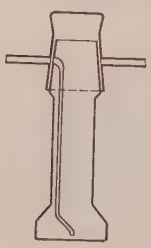


Abb. 34.

Ein handliches Absorptionsgefäß nach K. Wagenmann[4]) für Füllungen mit Calciumchlorid oder Natronkalk ist in Abb. 34 wiedergegeben. Gegenüber den zumeist üblichen U-Rohren hat es den Vorteil der geringeren Zerbrechlichkeit, des kleineren Platzbedarfes und einer genügenden Standfestigkeit. Das Einfüllen des Absorptionsmittels wird durch die verhältnismäßig weite Öffnung des Standgefäßes und die Außenschliffläche vereinfacht.

Eine Spezialpipette für Flüssigkeiten von Y.-P. Liu[5]) besitzt einen Zweiwegehahn und darüber ein enges und ein weites Ansatzrohr, von denen das erstere zum Einsaugen, das zweite zum Einfüllen der Lösung dient.

Auf eine Hilfsvorrichtung zur Erleichterung des Glasblasens, die als Haltegerät dient und nach verschiedenen Richtungen

[1]) Journ. Scient. Instrum. **13**, 300 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3570 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 313 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 395 (1936). — [4]) Chem. Ztg. **60**, 469 (1936). — [5]) Journ. Chinese Chem. Soc. **4**, 20 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2946 (1936).

beweglich ist, hat V. Collier jun.[1]) hingewiesen. Als Halter dienen leicht drehbare Bakelitringe.

In einer Notiz über neue Geräte für analytische Laboratorien hat F. E. Tuttle[2]) zunächst ein Tiegelgestell beschrieben. Dieses besteht aus sternförmig gebogenem Nickeldraht, dessen Öffnungen stets der vorliegenden Tiegelgröße angepaßt werden können, wie dies die Abb. 35 zeigt. Ferner wird auf eine sehr breite Form für Meßzylinder, die im Abstand von 180° zwei Ausgußschnauzen enthalten, und auf einen einhängenden Kolbenverschluß hingewiesen.

Abb. 35.

Auf Grund von Beobachtungen an Dampfstrahl-Vakuumpumpen unter Verwendung von langen konischen Düsen hat H. Klumb[3]) eine einfache Glaspumpe konstruiert, welche bei einem Vorvakuumdruck von einigen Millimetern Quecksilber Drucke der Größenordnung bis 10^{-5} *mm* auf der Hochvakuumseite zu erreichen erlaubt und relativ große Sauggeschwindigkeiten besitzt.

Eine automatische Waage mit Registriervorrichtung nach D. S. Binnington und W. F. Geddes[4]) ermöglicht bei einer Anfangsbelastung von 100 *g* Gewichtsverluste bis zu 17 *g* auf $\pm$ 0,01 *g* genau festzustellen. Einzelheiten über den Bau der Waage, bei der die Gewichtsänderungen durch selbsttätige Verlagerung von Stahlkugeln ausgeglichen werden, sind aus der Originalarbeit ersichtlich.

Ein Verfahren zur Herstellung von Glasröhrchen mit äußerst geringer Wandstärke als trägheitsarme Zeiger für Meßinstrumente hat R. Miehlich[5]) beschrieben. Diese besitzen ein niedrigeres Gewicht als die entsprechenden Aluminiumröhrchen; durch Zusammensetzen aus Einzelstücken von verschiedener Dicke wird bei gleicher Steifheit ein geringstes Trägheitsmoment erzielt.

Um bei der Ablesung von Mikrowaagen eine Blendung des Auges durch ungünstig angebrachte Lichtquellen zu vermeiden, hält man zweckmäßig nach einem Vorschlag von P. H. M.-P. Brinton[6]) mit einer Hand einen schwarzen Pappdeckel vor das Gesicht, der ein etwa 3 *cm* weites Loch enthält. Dadurch werden gleichzeitig Atemdämpfe von der Waage ferngehalten.

Über die Bauart einer neuen Laboratoriumsemulgiermaschine hat K. Fischer[7]) berichtet. Diese schließt sich in ihrer Konstruktion den in der Technik gebräuchlichen Maschinen an und ist für kleine Substanzmengen von etwa 50 *g* geeignet. Sie besteht im einzelnen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 208 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 230 (1936). — [3]) Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 201 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1388 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 76 (1936). — [5]) Ztschrft. f. techn. Phys. **17**, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2171 (1936). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 104 (1936). — [7]) Kolloid-Ztschrft. **75**, 285 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1974 (1936).

aus zehn parallel angeordneten zylindrischen Gefäßen, in denen ein dicht schließender Kugelrührer ständig auf- und abbewegt wird.

Über den Bau einer einfachen kleinen Kugelmühle hat L. L. Quill[1]) berichtet. Sie enthält in den Einzelheiten keine wesentlichen Neuerungen, so daß auf die Originalarbeit verwiesen werden kann.

Eine Schüttelvorrichtung mit Längs- und Querstößen haben G. Lockemann und P. Loch[2]) durch Ausbildung eines Kastens, in dem das Schüttelgut zwischen Blechkegelmänteln eingespannt ist, als Wippe mit Federung durch Gummistopfen erhalten. Dadurch wird eine sehr unregelmäßige Schüttelbewegung erzielt.

Zwei Modelle von Laboratoriumsschüttelmaschinen hat J. H. Highberger[3]) beschrieben. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

Verschiedene Methoden. Einige Sonderanwendungen der mikrochemischen Fluorescenzanalyse hat M. Haitinger[4]) zusammengestellt. Nach einer allgemeinen Übersicht über dieses Gebiet werden die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung aromatischer und polycyclischer Kohlenwasserstoffe, seltener Erden u. a. unter Angabe der jeweiligen Erfassungsgrenzen und der erforderlichen Geräte behandelt. Den Abschluß bildet eine kurze Beschreibung der chromatographischen Adsorptionsanalyse.

Für die nephelometrische Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft haben I. I. Pletnik, A. W. Welitschkowski und I. O. Fridman[5]) folgende Arbeitsweise empfohlen: 30 *l* der zu untersuchenden Luft werden in einem Absorptionsgefäß mit 50 *ccm* 0,1 n-Lauge ausgewaschen. Diese Lösung wird mit 5 *ccm* 0,1 n-Kaliumpermanganat- oder Hypochloritlösung unter Zusatz von 2 *ccm* Salzsäure (1:3) oxydiert, wobei im ersteren Fall die Säure vor dem Oxydationsmittel, im zweiten Fall hinterher zuzugeben ist. Nach 10 Min. langer Einwirkung wird der Überschuß des Oxydationsmittels mit 5 *ccm* 5%iger Natriumnitritlösung reduziert. Für die nephelometrische Titration wird ein aliquoter Teil der Lösung mit Salzsäure angesäuert; man gibt dann tropfenweise 10 *ccm* 10%ige Bariumchloridlösung zu und vergleicht die erhaltene Trübung mit einer zweiten Lösung, die die gleichen Lösungen enthält und zu der abgemessene Volumina von Schwefelsäure bekannter Konzentration zugetropft werden.

Mit Hilfe des Ramaneffektes läßt sich bei Gemischen organischer Stoffe nach W. Hanle und F. Heidenreich[6]) die Grundsubstanz zumeist an Hand von Tabellen feststellen. Der Anteil der Beimengungen muß in günstigen Fällen 1—2%, in ungünstigen 10% betragen, damit die Beimengungen erkannt werden können. In dem im einzelnen be-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 27 (1936). — [2]) Chem. Fabrik **9**, 200 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 227 (1936). — [4]) Sci. Pharmaceutica **7**, 66 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1582 (1936). — [5]) Ukrain. chem. Journ. (russ.) **10**, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3370 (1936). — [6]) Physik. Ztschrft. **37**, 594 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3152 (1936).

schriebenen Beispiel eines Cyclohexan-Benzol-Gemisches zeigt sich die Intensität der Linien bei mehr als 10% dem Gehalt der Substanz proportional, bei geringeren Konzentrationen dagegen relativ stärker.

Die Messung der Dicke dünner, fließender Flüssigkeitsschichten haben H. H. Beck und K. G. Weckel[1]) wie folgt durchgeführt. Auf die zunächst trockene Metallplatte wird aus einem schmalen Spalt ein Lichtbündel projiziert und dessen Bild mit einem mit einer Mikrometerschraube versehenen Mikroskop beobachtet. Nachdem daraufhin die Flüssigkeit über die Metalloberfläche fließt, wird die Größe der Verschiebung des Spaltbildes gemessen und daraus die Schichtdicke berechnet. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Hölemann. R. Klockmann.

Blei. Kleine Bleimengen bestimmt P. G. Jackson[2]) colorimetrisch als Sulfid mit Schwefelwasserstoff, auch wenn andere Metalle wie Kupfer oder Eisen zugegen sind. Mit wachsendem Zusatz an Essigsäure vertieft sich die Farbe der Proben und erreicht bei 2 *ccm* 33%iger Säure (oder ebensoviel einer Lösung von 0,5% Gelatine in 33%iger Säure) ihren günstigsten Wert. In sauren Lösungen vertieft ein Zusatz von 0,5 oder 1 *ccm* einer 10%igen Kaliumcyanidlösung die Farbe, während höhere Gehalte oder Kaliumcyanid in ammoniakalischen Lösungen umgekehrt wirken. Kupfer in kleinen Mengen verringert zunächst die Farbintensität und erst größere Gehalte bewirken in gelatinehaltigen essigsauren Lösungen auch nach dem Zusatz von Kaliumcyanid eine dunklere Färbung als in den kupferfreien Lösungen mit dem gleichen Bleigehalt. Ammoniakalische Bleilösungen werden bei Gegenwart von Kupfer stets weniger dunkel gefärbt als bei Abwesenheit von Kupfer. Im gleichen Sinn wirken EisenIII-Ionen. EisenII-Ionen verstärken nur dann die Farbe, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. Setzt man zu den Lösungen Essigsäure und Gelatine zu, so wird die Farbe nicht so tief ausfallen wie in der essigsauren Lösung ohne Gelatine. Verschiedene Sorten Gelatine wirken verschieden stark. Auch die Reihenfolge, in der man die Reagenzien oder Wasser zusetzt, um zu verdünnen, spielt eine Rolle. Nach dem Gesagten muß man Kupfer und EisenIII-Ionen völlig entfernen, um Blei colorimetrisch bestimmen zu können. Wahrscheinlich stören auch noch andere Metalle. Obwohl Gelatine zu heller gefärbten Lösungen führt, ist es zweckmäßig, Gelatine zuzusetzen, damit sich keine Trübung bildet und die Farbe haltbarer ist. Um die Vergleichslösung herzustellen, verdünnt man die bekannte Bleilösung auf das gleiche Volumen wie die Probe und setzt in beiden Lösungen die Reagenzien in der gleichen Reihenfolge zu. Zweckmäßig achtet man auch auf einen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 258 (1936). [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 211 T (1937).

gleichen Gehalt an Ammoniumacetat in beiden Bleilösungen. Schwefelwasserstoff muß aus den Gefäßen vor jeder neuen Bestimmung sorgfältig entfernt werden. Um kleine Mengen Blei vor dieser Bestimmung als Sulfat abzutrennen, muß man das Flüssigkeitsvolumen sehr klein halten. Mengen von 0,01—0,03 *mg* Blei dürfen nur mit 0,125 *ccm* Schwefelsäure abgeraucht werden (entsprechend 0,5 *ccm* 25%iger Säure). Man nimmt mit wenig Wasser und Alkohol auf, filtriert, wäscht mit 20%iger heißer Ammoniumacetatlösung in den Neßlerzylinder und führt dann die colorimetrische Bestimmung durch. Diese Arbeitsweise hat sich bei der Untersuchung von Bier bewährt.

Abtrennung und Bestimmung von Verunreinigungen im Blei. B. L. Clarke, L. A. Wooten und J. D. Struthers[1]) lehnen die Abtrennung des Bleis als Sulfat ab, weil die geringen Mengen anderer Elemente wegen der Adsorption an dem Bleisulfat nicht mehr genau bestimmt werden können. Außerdem verwerfen sie es, die Probe in Salpetersäure zu lösen, wenn man Zinn, Arsen und Antimon bestimmen muß. Sie haben eine Arbeitsweise entwickelt, bei der man das Blei in Salzsäure löst und als Chlorid von den Verunreinigungen abtrennt. Dabei machen sie sich den Umstand zunutze, daß das Bleichlorid in heißer Salzsäure viel stärker löslich ist als in kalter, daß es also beim Abkühlen in völlig reiner Form auskrystallisiert, während Zinn, Arsen und Antimon für die folgende Untersuchung in der salzsauren Lösung verbleiben. Zum Lösen und Trennen dient ein besonderer Apparat aus Pyrexglas mit Normalschliffen (Zeichnungen und Abbildung in der Originalarbeit). Die Proben werden in einem weithalsigen birnenförmigen Kolben mit Salzsäure erwärmt und gelöst. Die dabei entstehenden Dämpfe gelangen zunächst in einen aufgeschliffenen Rückflußkühler und dann durch eine mit 5%iger Salzsäure beschickte Waschflasche ins Freie. So wird das Flüssigkeitsvolumen im Lösekolben konstant erhalten und es kann kein flüchtiges Chlorid entweichen. Der Lösekolben trägt außerdem ein heberartig wirkendes Ableitungsrohr für die mit Bleichlorid gesättigte heiße Salzsäure, das möglichst gut gegen Abkühlung geschützt ist, ferner ein Schliffansatzstück, durch das die von Bleichlorid befreite Salzsäure wieder zugeführt werden kann. Das Heberrohr ist durch Schliff mit dem Krystallisationsgefäß für Bleichlorid verbunden. Es besteht aus einem aufrecht stehenden Zylinder, enthält eine eingeschmolzene Kühlschlange und darunter eine durchlochte Glasplatte, auf der das aus Papierbrei bereitete Filter ruht. Durch die Kühlschlange wird mit Eis vorgekühltes Wasser geschickt. Man scheidet so das Bleichlorid ab und sammelt es auf dem Filter. Die abtropfende Salzsäure gelangt durch ein Capillarrohr in das Lösegefäß zurück. Um sie hochzudrücken, wird durch ein seitlich angebrachtes Ansatzstück, dessen Einmündung tiefer liegt als das Filter, dessen Schlauchansatzstück seitlich über das Kühlgefäß hinaufgeführt ist, Luft unter geringem Überdruck eingeblasen. Außerdem trägt das Capillarrohr noch einen unter dem Filtergefäß angebrachten Ablaßhahn. Der Lösekolben wird zweckmäßig

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 349 (1937).

mit einer elektrischen Heizplatte auf einer Temperatur von 90—100° gehalten, die am besten selbsttätig geregelt wird. Die Proben dürfen nicht zu weit zerkleinert werden, sonst lösen sie sich zu schnell. Weil die Salzsäure in diesem Fall mit Bleichlorid gesättigt wird, kann dieses im Ableitungsrohr zum Kühlgefäß bereits auskrystallisieren und Störungen hervorrufen. Um eine Probe zu lösen, beschickt man zuerst das Kühlgefäß mit etwas Papierbrei und erzeugt so eine dünne Filterschicht. Dann füllt man das Kühlgefäß so weit mit Salzsäure (1:3), daß die Kühlschlange bedeckt ist, setzt den Apparat zusammen, bringt in den Lösekolben 50 *g* der Probe und gibt Salzsäure (1:3) hinzu, bis die Flüssigkeit ein wenig über dem Abflußheber steht, und 10 *ccm* Salpetersäure. Dann setzt man den Rückflußkühler auf und verbindet mit der oben erwähnten Vorlage. Schließlich wird noch das Rückführungsrohr mit dem Lösekolben verbunden und gesichert, damit es sich beim Überdruck nicht öffnen kann. Während sich die Probe löst, darf die Flüssigkeit nicht kochen. In 12—24 Stdn. ist alles gelöst. Man nimmt die Heizplatte fort. Die Flüssigkeit kreist weiter im Apparat. Dadurch wird der Kolben auf höchstens 10° abgekühlt. Nachdem man die Vorlage abgenommen und den Rückflußkühler mit Wasser ausgewaschen hat, läßt man die Lösung aus dem Kühlgefäß durch den Ablaßhahn ab und vereinigt damit die Lösung, die sich noch im Lösekolben befindet. Man schließt den Ablaßhahn unterhalb des Kühlgefäßes, füllt dieses mit heißer 5%iger Salzsäure, um das Bleichlorid auszuwaschen und unterstützt diesen Vorgang, indem man die Krystalle mit einem Glasstab zerdrückt und aufrührt. Gleichzeitig läßt man durch die Kühlschlange Eiswasser strömen und entleert das Gefäß erst dann durch den Hahn, wenn die Waschflüssigkeit unter 10° abgekühlt ist. Man vereinigt sie mit der ursprünglichen Lösung aus dem Kühlgefäß und dem Lösekolben. Das Auswaschen wird noch ein 2. Mal wiederholt. Schließlich spült man noch das Rohrsystem aus, durch das die Löseflüssigkeit in den Kolben zurückgeführt wurde. Um in Bleiproben Zinn zu bestimmen, lösen die Verfasser nach dem beschriebenen Verfahren, setzen zu der gesammelten Lösung Eisen III-chlorid und fällen Eisen und Zinn zusammen mit Ammoniak aus. Diesen Hydroxydniederschlag löst man in Salzsäure, reduziert mit Blei und bestimmt das Zinn jodometrisch nach J. A. Scherrer[1]). Die Jodlösung wird gegen reines Zinn eingestellt. Anwesendes Blei wird dadurch abgetrennt, daß man zuerst Eisenhydroxyd (zusammen mit Zinn- und Bleiverbindungen) mit einem Überschuß von Ammoniak ausfällt, diesen Niederschlag löst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, bis alles Eisenhydroxyd ausgefallen ist, aber noch kein Bleihydroxyd erscheint. Dieses ist an seiner weißen Farbe gut zu erkennen. Man filtriert den Niederschlag ab, löst ihn in wenig warmer Salzsäure (1:3), behandelt das zurückbleibende Filter in dem später für die Titration zu benutzenden Kolben mit Salpetersäure und Schwefelsäure, bis die organische Substanz zerstört ist, erhitzt, bis die weißen Nebel auftreten, kühlt ab,

[1]) Journ. Research Nat. Bureau of Standards 8, 309 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 280 (1934).

verdünnt und wiederholt das Abrauchen nochmals. Zu dem erhaltenen Rückstand bringt man die salzsaure Lösung des Hydroxydniederschlags und kann dann die jodometrische Zinnbestimmung durchführen. In 50 *g* Blei konnte so Zinn in Mengen von 1—10 *mg* mit einer Abweichung von höchstens 3% der vorhandenen Zinnmenge ermittelt werden. Die Analysenwerte bei dem gleichen Material wichen voneinander um durchschnittlich 2% des Zinngehaltes ab. In dem abgetrennten Bleichlorid ließ sich spektrographisch kein Zinn mehr nachweisen. Das Bleichlorid enthielt höchstens Spuren von Kupfer und Eisen, ferner Silberchlorid, weil dieses ja schwer löslich ist. Die Verfasser haben diese Arbeitsweise beim Lösen auch für die Bestimmung von Antimon und Arsen vorgesehen.

H. Hölemann.

QuecksilberI-, QuecksilberII- und Silbersalze. Um die Ionen $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ durch Tüpfeln nachzuweisen, verwenden E. A. Kocsis und G. Gelei[1]) Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure) als Reagens auf dem Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 598. Diese Säure gibt für sich mit QuecksilberI-Ionen einen braunen, mit QuecksilberII-Ionen einen lebhaft gelben und mit Silber-Ionen einen weißen, schnell braun werdenden Niederschlag. Führt man die Reaktion als Tüpfelprobe mit einer 5%igen Lösung von Chromotropsäure aus, so gibt 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung und 1 Tropfen Reagenslösung außen einen dünnen braunen Ring, wenn QuecksilberI-Ionen zugegen sind, einen intensiv gelben Ring bei Gegenwart von QuecksilberII-Ionen; mit Silber-Ionen bekommt man einen lange haltbaren sepiafarbenen Ring, falls man bei gewöhnlicher Temperatur trocknen läßt, und einen lebhaft braunen Ring, falls über der Mikroflamme getrocknet wird. Die Verfasser betrachten diese Reaktion als sehr charakteristisch, weil sie bei anderen Kationen oder Anionen niemals ähnlich gefärbte Ringe beobachtet haben. QuecksilberII- und Silber-Ionen geben noch in Mengen von 0,1 *mg*, QuecksilberI-Ionen von 0,2 *mg* an aufwärts diesen Nachweis. Die Farbreaktionen werden durch die Gegenwart von Säuren gestört; ebenso ist der Nachweis von QuecksilberII-Ionen in der Chloridlösung weniger empfindlich als in der Nitratlösung. Die Lösung der Chromotropsäure verändert sich innerhalb 6—8 Tagen so, daß sie nicht mehr gebraucht werden kann. Andere Ionen, die mit dieser Lösung gefärbte Bilder ergeben (z. B. GoldIII-, Uranyl-, Kupfer-, Ferricyanid-Ionen) lassen sich damit nicht durch Tüpfelproben nachweisen.

L. M. Kuhlberg und S. B. Sserebrjany[2]) haben im Anschluß an die entsprechende Reaktion des Kupfers untersucht, wie sich Silbersalze gegenüber Benzidin und o-Tolidin verhalten. Es bilden sich Komplexe, die in neutralen Lösungen von der Oberfläche der Lösung ausgehend gefärbte Verbindungen liefern. Die Belichtung und der p_H-Wert der Lösung beeinflussen diese Umsetzung. In neutralen Lösungen bekommt man eine grüne Färbung, bei schwach sauren (p_H-Wert 5,6) kann man erst nach 5—7 Min. eine Verfärbung beobachten. Beim p_H-Wert 5,2

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **232**, 202 (1937). — [2]) Journ. allg. Chem. (russ.) **6**, 1335 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3680 (1937).

bilden sich dunkelblaue Lösungen, die bei einem p_H-Wert von 4,4 am beständigsten sind. Stumpft man in solchen Lösungen die Säure ab, so schlägt die Farbe in Braun um, kann aber durch Säuren wieder in Blau verwandelt werden. Um eine Lösung auf Silber zu prüfen, dampfen die Verfasser 0,1—0,5 *ccm* mit 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure zur Trockne, erhitzen höher, bis alle Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen ausgetrieben sind (auch die durch Zersetzung der anderen Schwermetallnitrate entstandenen) und lassen erkalten. Der Tiegel darf bei diesem Arbeitsgang nicht rotglühend werden. Man verrührt mit einigen Tropfen Wasser und saugt durch Filtrierpapier in eine Capillare hoch. Man bringt auf Filtrierpapier 1 Tropfen 1%ige alkoholische o-Tolidinlösung und in die Mitte dieser befeuchteten Stelle einen Tropfen der zu prüfenden Lösung. Ist Silber anwesend, so bildet sich ein violettblauer bis hellblauer Fleck. Um die geringsten erfaßbaren Mengen nachzuweisen, muß man noch 1 Tropfen Acetatpuffer vom p_H-Wert 4 zufügen. Man kann noch 0,03 γ Silber bei der Grenzkonzentration 1:100000 feststellen. H. Hölemann.

Verunreinigungen im Quecksilber bestimmt H. P. Matthews[1]), indem er das gut gewaschene Quecksilber — es muß elektrolytfrei sein — in einen 250 *ccm*-Schliffkolben bringt, dazu 100 *ccm* Wasser einfüllt, ferner eine geringe, genau gemessene Menge 0,1—0,02 n-Kaliumpermanganatlösung und so viel 10%ige Schwefelsäure hinzugibt, daß die wäßrige Lösung daran 0,5—2%ig ist. Man schüttelt, bis sich die Lösung entfärbt, und gibt immer wieder Permanganat zu, bis das Quecksilber zerstäubt. Das reine Quecksilber hat die höchste Oberflächenspannung; in dem Augenblick, wo diese erreicht ist, zerstäubt das Metall. Die bis zu diesem Zeitpunkt verbrauchte Permanganatmenge gibt ein Maß für die Verunreinigungen. H. Hölemann.

Mangan. A. M. Dymow[2]) löst 0,1—0,5 *g* Bronze, in der Mangan bestimmt werden soll, in konz. Schwefelsäure (D 1,84), indem er stark erhitzt, dann abkühlt und mit 100 *ccm* Wasser verdünnt. Löst sich die Legierung schwer in Schwefelsäure, dann benutzt der Verfasser Salpetersäure (D 1,2) zum Lösen, führt die Nitrate anschließend in Sulfate über und verdünnt. Er filtriert das Bleisulfat ab und reduziert mit manganfreiem Aluminiumfeilicht (0,2—0,3 *g* auf 0,1 *g* Bronze), bis die Lösung farblos geworden ist. Das ausgeschiedene Kupfer wird schnell abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Salpetersäure (D 1,4), etwas Phosphorsäure, 10 *ccm* 0,8%iger Silbernitratlösung und 10 *ccm* 25%iger Lösung von Ammoniumpersulfat versetzt, erwärmt und schließlich $^1/_2$ Min. gekocht. Nach dem Abkühlen ermittelt man den Permanganat- und damit den Mangangehalt, indem man mit Natriumarsenit-Lösung (0,5 *g* As_2O_3 in 1 *l*) möglichst schnell titriert, bis die Farbe verschwunden ist.

Um Mangan in Guß- und Masseleisen zu bestimmen, löst

[1]) Soc. chem. Ind. Victoria, Proceed. **36**, 1104 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3525 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 664 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 111 (1937).

J. C. Alexander[1]) die Probe in Salpetersäure (D 1,3), filtriert und verdünnt. Man setzt noch etwas Salpetersäure (D 1,2) und Silbernitrat zu, bringt zum Kochen und kocht weiter, bis die rote Farbe sich gebildet hat, nachdem man Ammoniumpersulfat zugegeben hat. Man kühlt ab, setzt noch 0,2%ige Natriumchloridlösung zu und titriert mit der gleichen Natriumarsenitlösung, die auch für die Manganbestimmung im Stahl gebraucht wird. H. Hölemann.

Colorimetrische Siliciumbestimmung in Gußeisen. Während H. Pinsl[2]) sowie P. Klinger und W. Koch[3]) für diesen Zweck Photometer mit horizontaler Anordnung verwenden, bedienen sich H. Freund, K. Dietrich und Karl Schmitt[4]) des Leitzschen Polarisationsphotometers „Leifo". In diesem Apparat kann man die Schichtdicken unstetig durch den Austausch von Küvetten (bis zu 15 *cm*) oder stetig mit Hilfe eines Tauchbechers und eines Tauchstabes (innerhalb 6 *cm*) verändern, weil der Lichtweg in der zu messenden Lösung senkrecht verläuft. Man vergleicht die Helligkeit des Lichtes, das durch die Untersuchungslösung gegangen ist, mit der Helligkeit eines abgezweigten Strahlenbündels. Diese kann durch Drehen von Polarisationsprismen beliebig geschwächt werden. Die Einstellung dieser Prismen bei gleicher Helligkeit wird abgelesen und ergibt ein Maß für die Lichtabsorption in der Flüssigkeit und damit den Extinktionskoeffizienten. Das Okular zum Vergleichen der beiden Helligkeiten ist geneigt, damit man bequem beobachten kann, und so eingerichtet, daß in den Strahlengang noch Spektralfilter eingeschoben werden können. Die optische Einrichtung und der Zusammenbau mit der Beleuchtungslampe sind in der Originalarbeit abgebildet. Die Vorbereitung der Proben nehmen die Verfasser genau nach der Vorschrift von Pinsl vor, ebenso die Messung mit monochromatischem Licht (Quecksilberlampe und Filter) und an Hand einer linearen Eichkurve, die den Siliciumgehalt in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten zeigt und mit 10 genau analysierten Vergleichsproben aufgestellt ist. Die photometrische Messung dauert mit diesem Gerät 6—8 Min., die ganze Bestimmung etwa 20 Min. Die Fehler betragen bei 1% Siliciumgehalt etwa 5%, bei niedrigerem Siliciumgehalt etwa 10%. H. Hölemann.

Stickstoff, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Nitrite und Nitrate. B. E. Cohn[5]) schließt Roheisen mit 60%iger Überchlorsäure auf, um darin Stickstoff zu bestimmen. Er erhitzt 5 *g* mit 45 *ccm* Säure und 5 *ccm* ammoniakfreiem Wasser, bis sich weiße Dämpfe zeigen. Dann kühlt er ab, setzt 50 *ccm* 10%ige Weinsäure-Lösung zu, führt in einen Kjeldahl-

[1]) Chemist-Analyst **25**, 57 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 390 (1937). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 97 (1934); vgl. diese Ztschrft. **104**, 386 (1936); auch **103**, 6 (1935). — [3]) Techn. Mitt. Krupp **3**, 58 (1935); vgl. diese Ztschrft. **109**, 26 (1937). — [4]) Die Gießerei **24**, 61 (1937); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **109**, 29 (1937); dort ist irrtümlich Band **3** statt **24** angegeben. Siehe auch K. Dietrich und Karl Schmitt, diese Ztschrft. **106**, 23, 26 (1936). — [5]) Chemist-Analyst **26**, 10 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3678 (1937).

kolben über, macht mit 100 *ccm* 20%iger Natronlauge alkalisch, verdünnt auf 200 *ccm* und destilliert. Zum Titrieren dienen 0,02 n-Lösungen. Man muß mit den verwendeten Chemikalien und Apparaten Blindversuche anstellen.

G. T. Bentley und P. L. Kirk[1]) benutzen das auch von anderer Seite angewendete Diffusionsverfahren, um den Gesamtstickstoff in kleinen Substanzmengen zu bestimmen. Weil die bisher entwickelten Diffusionszellen sich nicht sehr gut eignen, um Kjeldahlaufschlüsse zu untersuchen, haben die Verfasser einen neuen Apparat entwickelt. Die Zelle ist ein kleiner weithalsiger Erlenmeyerkolben (Höhe 45 *mm*), der mit einem Schliffstopfen von 25 *mm* Durchmesser verschlossen ist. Dieser Stopfen trägt an seiner Unterseite einen Glashaken, in den ein Schälchen (Durchmesser 12 *mm*, Höhe rund 5 *mm*) mit einem Häkchen eingehängt werden kann. Ferner wird ein zweites Becherchen benutzt, das ähnlich geformt ist und drei Glasfüßchen von etwa 3 *mm* Länge hat. Zum Aufschluß dient ein Kölbchen von 13 *mm* Durchmesser. Man stellt es sich selbst her, indem man das verschlossene Ende eines 70 *mm* langen und 7 *mm* starken Rohres in der Flamme erhitzt und zu einer Kugel von dieser Größe aufbläst. Außerdem benutzen die Verfasser Capillarpipetten, eine Mikrobürette und einen Mikrobrenner in der von P. L. Kirk[2]) gegebenen Form. Für die Analyse mißt man so viel Lösung in den Aufschlußkolben ab, wie 1—10 γ Stickstoff entspricht. Man gibt 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure (in Glasapparatur doppelt destilliert) und so viel 0,1%ige Kupfersulfatlösung zu, wie man von der Analysenlösung einpipettiert hat. Man erhitzt über dem Mikrobrenner, bis alles verkohlt ist, setzt verdünntes Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol:Wasser wie 1:2) zum Klären zu und erhitzt noch 2 Min., nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist. Nun taucht man einen Wattewisch (Watte um das Ende eines kleinen Glasstabes gedreht) in eine 50%ige oder eine gesättigte Natronlauge und fährt damit 1 *cm* über dem Boden an der Wand des vorhin erwähnten Diffusionskolbens herum, so daß ein Ring entsteht, in dem jede hochkriechende Schwefelsäure neutralisiert wird. Man bringt dann den Inhalt des Aufschlußkölbchens samt der erforderlichen Waschflüssigkeit — zusammen rund 1,5 *ccm* — auf den Boden dieses Gefäßes, wo die Lösung eine dünne Schicht bildet. Das Becherchen mit den Glasfüßen beschickt man mit so viel konz. Natronlauge, daß sie genügt, um die Aufschlußlösung alkalisch zu machen. In das aufzuhängende Schälchen gibt man so viel 0,025 n-Schwefelsäure, daß davon höchstens die Hälfte durch das zu bestimmende Ammoniak neutralisiert wird. Man taucht den Kolben in ein Wasserbad von 90—100° und stellt das Schälchen mit der Natronlauge hinein, ohne daß die Aufschlußlösung sich mit der Lauge mischen kann. Dann setzt man sofort den Stopfen mit dem Säureschälchen ein und verschließt gasdicht. Man taucht dann den ganzen Apparat so weit in kaltes Wasser, wie die Flüssigkeit am Boden reicht. Durch die Abkühlung entsteht ein Unter-

[1]) Mikrochemie **21**, 260 (1937). — [2]) Mikrochemie **14**, 1 (1933); vgl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934).

druck, der Verluste an Ammoniak verhindert. Man vermischt die Lauge des unteren Schälchens mit der Aufschlußlösung und erwärmt etwa 2 Stdn. auf 50°. Dann ist alles Ammoniak von der Säure im oberen Gefäß aufgenommen. Man titriert aus der Mikrobürette zurück. Bei der Ausführung muß man den beschriebenen alkalischen Ring anwenden, damit keine Schwefelsäure hochkriechen und Ammoniak absorbieren kann. Ferner muß man dafür sorgen, daß sich beim Anwärmen des Kolbens nirgendwo Wassertropfen bilden können, weil diese später auch Ammoniak absorbieren und der Titration entziehen. Diesen Übelstand vermeidet man, indem man die Wände des Gefäßes — wie beschrieben — schneller erwärmt als die Flüssigkeit. Beim Neutralisieren muß man kühlen und vermeiden, daß die Lösung umherspritzt. So läßt sich ein Stickstoffgehalt von 5 γ in einer Ammoniumsulfatlösung mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,22% und einem höchsten Fehler von 0,8% ermitteln. Muß man vorher eine Neutralisation vornehmen, so fallen die Fehler etwa doppelt so hoch aus. Nach einem Kjeldahlaufschluß werden die Fehler noch größer und liegen bei reinen stickstoffhaltigen organischen Stoffen bei etwa 1% (Gehalte über 2 γ Stickstoff): sie können bei Gegenwart von geringeren Stickstoffmengen bis zu 5% steigen. Die Verfasser betonen, daß dieses Diffusionsverfahren gegenüber der Destillation einfacher durchzuführen ist und genauere Werte liefert, und daß es sich besonders für Reihenuntersuchungen eignet, weil dann auf eine Einzelbestimmung wenig Zeit entfällt.

Um Stickstoffdioxyd neben Stickoxyd bestimmen zu können, fügen A. Klemenc und W. Neumann[1]) eine gemessene Sauerstoffmenge im Überschuß zu, frieren das gebildete Stickstoffdioxyd aus und pumpen den Überschuß an Sauerstoff ab. Daraus ergibt sich die vorhandene Menge an Stickoxyd, wobei nach der Gleichung

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$$

1 *ccm* Sauerstoff 2 *ccm* Stickoxyd entspricht. Damit die Quecksilber angreifenden Gase nicht in die verwendete Toeplerpumpe und die Quecksilberdampfstrahlpumpe gelangen können, schließen die Verfasser an ihre Apparatur von der Pumpe ein U-Rohr (als Kondensationsgefäß) und damit verbunden ein Absorptionsgefäß mit Silica-Gel an. Man läßt eine beliebige Menge des Gemisches in das U-Rohr und das Gefäß mit dem Silica-Gel einströmen, während das Absorptionsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt wird. Durch das Gel wird die zugeführte Gasmenge adsorbiert. Man läßt nun eine genau gemessene Menge Sauerstoff ein und bringt das Gel auf Zimmertemperatur. Dann setzt sich das vorhandene Stickoxyd vollständig zu Stickstoffdioxyd um. Man kühlt das Adsorptionsgefäß wieder und läßt so alles Stickstoffdioxyd und den Rest Sauerstoff adsorbieren. Darauf nimmt man das Kältebad weg und kühlt das U-Rohr damit, während man das Gefäß mit Silica-Gel im Wasserbad erwärmt. In dem Kondensationsgefäß wird die ganze Menge des Stickstoffdioxyds zurückgehalten, der überschüssige Sauerstoff kann mit der Toepler-

[1]) Monatsh. f. Chem. **70**, 273 (1937).

pumpe in die Meßbürette gepumpt werden. Diese ist vorher schon durch die Hochvakuumpumpe evakuiert worden. Aus dem jetzt festgestellten und dem eingelassenen Sauerstoffvolumen ergibt sich der Verbrauch, der auf 0^0 und einen Druck von 760 *mm* Quecksilber umzurechnen ist (v_{O_2}). Daraus berechnet sich die anwesende Menge Stickoxyd zu $y = 2\,v_{O_2}$. Um die ursprünglich vorhandene Menge Stickstoffdioxyd zu bestimmen, titriert man das im U-Gefäß ausgefrorene gesamte Stickstoffdioxyd in stark schwefelsaurer Lösung nach einem von den Verfassern ausgearbeiteten Verfahren mit a n-$KMnO_4$-Lösung. Beträgt der Verbrauch V *ccm*, dann bekommt man für die gesamte Menge Stickstoffdioxyd die Beziehung

$$x + y = 22{,}4 \,.\, V \,.\, a$$

und braucht nur das ermittelte Stickoxyd y abzuziehen, um die Menge Stickstoffdioxyd zu finden, die ursprünglich in dem Gasgemisch vorhanden war.

M. N. Merliss und O. D. Petrowa[1]) haben die gleiche Aufgabe für die Abgase von Turmschwefelsäureanlagen in einer anderen angenäherten Form gelöst. Sie schicken diese Gase zuerst durch Glaswolle, um Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten, und messen sie anschließend ab. Dann werden die Gase in eine Lösung eingeleitet, die aus sauerstoffgesättigtem Wasser, α-Naphthylamin, Sulfanilsäure und Essigsäure bereitet ist. Der Sauerstoff oxydiert das Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd; dieses setzt sich mit Wasser gemäß der Gleichung

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

um, die gebildete salpetrige Säure wirkt diazotierend und liefert den bekannten Azofarbstoff der Reaktion von P. Griess. Um eine Vergleichslösung zu bekommen, bereitet man wieder die oben erwähnte diazotierbare Lösung, jedoch ohne Sauerstoff, und titriert sie mit einer bekannten Nitritlösung, bis der gleiche Farbton erreicht ist. Weil die beim Einleiten der Gase gebildete salpetrige Säure nur die Hälfte des in Form von Sauerstoffverbindungen zugeführten Stickstoffs enthält, muß man diesen Gesamtstickstoff mit der doppelten Menge des titrierten Nitritstickstoffs berechnen. Für die Bestimmung braucht man 1—2 Stdn.

G. Endres und Liese Kaufmann[2]) haben Verfahren ausgearbeitet, um Hydroxylamin, Nitrit und Nitrat in Mengen von etwa 0,001 *mg* Stickstoff in 10 *ccm* Lösung mit einem Fehler von 5—10% nebeneinander zu bestimmen. Die Nitritmengen werden bis zu 2,8 γ Stickstoff (oder $2 \,.\, 10^{-5}$ Mol *l*) entsprechend dem Verfahren von Griess-Ilosvay durch Extinktionsmessungen mit einem Pulfrichphotometer bestimmt. Man benutzt dazu ein grünes Filter S 53 und eine lineare Eichkurve. 10 *ccm* Nitritlösung werden mit 2 *ccm* Sulfanilsäure-Essigsäure-Gemisch und 2 *ccm* von dem üblichen Naphthylaminreagens versetzt und nach 10—15 Min. gemessen. Hydroxylamin und Nitrate stören dabei nicht. Die Verfasser haben gefunden, daß Hydroxylamin

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 986 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4998 (1937). — [2]) Ann. der Chem. **530**, 184 (1937).

bei Gegenwart von Sulfanilsäure durch Jod in die äquivalente Menge Diazoniumverbindung übergeführt wird gemäß den beiden Gleichungen

$$NH_2OH + 2\,J_2 + H_2O = HNO_2 + 4\,HJ$$
$$HNO_2 + H_2NC_6H_4SO_3H = HO_3SC_6H_4N_2OH + H_2O.$$

Diese braucht man nur wie bei der Nitritbestimmung wieder mit Naphthylamin zu kuppeln und kann dann nach dem gleichen Verfahren den Gehalt ermitteln. Man gibt zu 10 *ccm* der Analysenlösung 2 *ccm* Sulfanilsäure-Essigsäure und 0,2 *ccm* Jod-Eisessig (0,65 *g* Jod p. a. in 100 *ccm* Eisessig). Nach 10—15 Min. versetzt man mit 2—3 Tropfen Thiosulfatlösung (2,5 *g* Natriumthiosulfat in 100 *ccm* Wasser) und sofort nachher mit 2 *ccm* Naphthylaminlösung. Anschließend verfährt man wie bei der Nitritbestimmung. Man kann noch 0,1—0,2 γ Hydroxylamin-Stickstoff mit einem Fehler von 2—3% bestimmen. Sind Nitrit und Hydroxylamin nebeneinander zu ermitteln, dann kann man die beiden Verfahren sinngemäß anwenden, wenn mindestens 10% des Nitrits an Hydroxylamin vorhanden sind. Man bestimmt in einer Probe den Nitritstickstoff, oxydiert das Hydroxylamin in einer 2. Probe mit Jod zu Nitrit und bestimmt die Summe. In Fällen, wo der Nitritüberschuß größer ist, muß das Nitrit beseitigt werden, damit man das Hydroxylamin genau bestimmen kann. Weil die für diesen Zweck gebräuchlichen Reagenzien (Ammoniumchlorid, Harnstoff, Azid) erst in stärker sauren Lösungen und bei höheren Temperaturen sich umsetzen, wo auch das Hydroxylamin mit der salpetrigen Säure reagiert, diazotieren die Verfasser zuerst mit Sulfanilsäure. Die Diazoniumverbindung wirkt unter geeigneten Bedingungen nicht auf das Hydroxylamin ein, läßt sich aber mit Natriumazid leichter zerstören als die salpetrige Säure. Man versetzt 10 *ccm* Lösung, die wenig Hydroxylamin neben größeren Mengen Nitrit enthält, mit so viel Natriumazid, wie dem Nitrit entspricht, und mit so viel 0,04 n-Sulfanilsäure-Lösung, daß der p_H-Wert 4 erreicht wird. Man kocht 3 Min. und kann nach dem Erkalten Hydroxylamin wie oben bestimmen. Man kann so noch etwa 1,4 γ Hydroxylamin-Stickstoff neben der 100fachen Menge Nitrit-Stickstoff mit einem Fehler von rund 10% ermitteln. Ein kleiner Überschuß an Azid und ein kleiner Fehlbetrag schadet nicht, weil das Azid im ersten Fall oder nicht umgesetzte Diazoniumverbindung im zweiten Fall durch das Kochen zerstört wird. Der Gehalt an überschüssigem Nitrit darf aber nicht über $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/*l* (5 γ Nitrit-Stickstoff in 10 *ccm*) liegen, weil sonst das Phenol, das aus der Diazoniumverbindung entsteht, sich bräunt und die Extinktionsmessungen stört. Sind Oxime zugegen, dann können diese beim Kochen verseift werden und einen zu hohen Gehalt an freiem Hydroxylamin vortäuschen. In solchen Fällen kann man auch bei Zimmertemperatur 90% der theoretischen Menge an Natriumazid zusetzen und die Lösung mit Eisessig bis zum p_H-Wert 3 ansäuern. Nach 30 Min. ist der größte Teil der Diazoniumverbindung zerstört; neben dem noch vorhandenen Nitrit läßt sich das Hydroxylamin nach dem ersten einfacheren Verfahren bestimmen. Nitrate ermitteln die Verfasser nach den Angaben von C. Urbach[1])

[1]) Mikrochemie **10**, 483 (1931/32); vgl. diese Ztschrft. **96**, 371 (1934).

mit Brucin. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist wesentlich geringer. Man kann mit einem violetten Filter S 43 bei 3 *cm* Schichtdicke 2—14 γ Nitratstickstoff in 5 *ccm* erfassen. Lactate oder Glucose dürfen nur bis zu einer Konzentration von 0,01 n anwesend sein. Erhebliche Mengen Nitrit stören ebenfalls. Sie lassen sich entfernen, indem man 10 *ccm* Lösung mit 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure und etwas mehr Azid versetzt, als dem Nitrit entspricht. Man kocht 3 Min. und bestimmt später in 5 *ccm* den Nitrat-Stickstoff. Die Verfasser geben noch Beleganalysen für die Bestimmung der drei behandelten Verbindungen des Stickstoffs nebeneinander. Die angegebenen Verfahren erweisen sich als brauchbar. Ferner machen Endres und Kaufmann darauf aufmerksam, daß man immer wieder Blindproben anstellen und bei biochemischen Untersuchungen sorgfältig auf die Möglichkeit von Störungen achten muß.

J. C. Giblin und G. Chapman[1]) benutzen die Bildung von Methylorange, um die Anwesenheit von Nitriten festzustellen. Man bereitet ein äquimolekulares Gemisch von Dimethylanilin und Sulfanilsäure (1 *g* Dimethylanilin und 1,5 *g* Sulfanilsäure in 100 *ccm* 0,5 n-Salzsäure) und gibt davon 2 Tropfen zu der Probe. Ist Nitrit zugegen, dann entsteht Methylorange, das durch die überschüssige Säure rot gefärbt ist. Man kann auch mit 1 Tropfen der Probe auf Filtrierpapier prüfen. Sehr verdünnte Nitritlösungen erfordern einen größeren Zusatz von der Reagenslösung (1 *ccm*). Man muß länger auf den endgültigen Farbton warten. Man kann so noch 0,05 *mg* Nitrit in 50 *ccm* (entsprechend einer Verdünnung von 1:1000000) deutlich feststellen, wenn man mit einer zweiten nitritfreien Lösung in einem gleichen Rohr vergleicht. Lösungen, die stärker als 1:100000 sind, geben zuerst einen gelben Farbton — wahrscheinlich wird p-Nitroso-Dimethylanilin gebildet — und dann die rote Farbe, die beim Diazotieren der Sulfanilsäure und Kuppeln mit Dimethylanilin entsteht. Diese Rotfärbung tritt aber bei höherer Verdünnung auf (etwa der 10fachen gegenüber der Gelbfärbung). Um die gelbe Farbe zu vermeiden, kann man zuerst die Sulfanilsäure allein zusetzen und nach kurzer Zeit Dimethylanilin, gelöst in 0,5 n-Salzsäure, und erhält eine dunkle Färbung. Man kann mit der beschriebenen Umsetzung den Nitritgehalt in verdünnten Nitritlösungen (in den Grenzen 1:100000 bis 1:1000000) in Neßlergefäßen colorimetrisch bestimmen, muß aber die Vergleichslösung möglichst gleichzeitig mit der Untersuchungslösung ansetzen. Sonst entstehen Fehler, weil die Farbtiefe sich mit der Konzentration und der Zeit ändert. H. Hölemann.

Kleinste Mengen Sauerstoff in Metallen und in elementarem Zustand. Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes von Metallen sind sowohl E. Nitsche und F. Waibel[2]) als auch W. Jander und A. Krieger[3]) dazu übergegangen, die in üblicher Weise durch Reduktion erhaltene äquivalente Wassermenge nicht, wie W. Hampe[4]) und P. Oberhoffer[5]), durch Auswägen, sondern im verdampften Zustand aus

[1]) Analyst **61**, 686 (1936). [2]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Werken **15**, 87 (1936). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **232**, 57 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **13**, 176 (1874). — [5]) Metall u. Erz **15**, 33 (1918).

Druck und Volumen zu bestimmen. Über die hierbei zu erreichende Genauigkeit, die erheblich kleinere Sauerstoffmengen zu erfassen gestattet als das Wägeverfahren, vergleiche man weiter unten!

Die Arbeitsweise von E. Nitsche und F. Waibel bezieht sich speziell auf die Sauerstoffbestimmung in Kupfer. Die zur Analyse erforderliche Apparatur ist in Abb. 36 wiedergegeben. Der Reaktionsraum besteht aus einem Quarzrohr, das der in Frage kommenden Probengröße angepaßt, jedoch möglichst klein gewählt werden soll (als Anhalt diene, daß für Einwagen von 1 *g* ein innerer Rohrdurchmesser von 8 *mm*

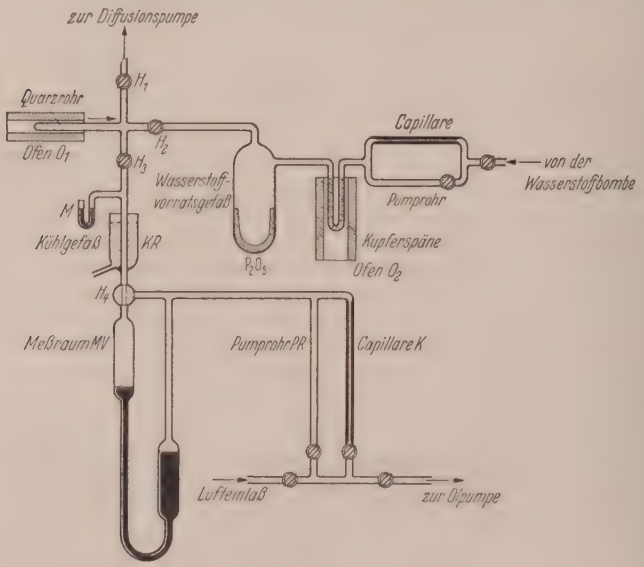


Abb. 36.

zweckmäßig ist). Zum Erhitzen dieses Rohres dient ein Chromnickelofen O_1, dessen Wärmeisolation absichtlich gering gewählt ist, um zu kleinen Anheiz- und Abkühlungszeiten zu gelangen und damit die vom Quarz selbst abgegebenen Wassermengen klein zu halten. Zum Anheizen auf 1000° sollen nur wenige Minuten erforderlich sein. Vor der erstmaligen Benutzung eines Quarzrohres, ebenso nach längerem Stillstehen der Apparatur ist eine Entgasung durch $^1/_2$stündiges Erhitzen bei 1000° vorzunehmen, und zwar an der Diffusionspumpe, die über den Hahn H_1 angeschlossen ist. Beim normalen Auswechseln von Proben genügt es jedoch, immer nur trockene Luft einzulassen. Die gewaschene, nötigenfalls abgeschmirgelte Probe wird nach dem Einbringen in das Reaktionsrohr 5 Min. auf 500°, darauf bei angeschlossener Diffusionspumpe rasch auf 900° erhitzt. Nun wird der Hahn H_1 geschlossen und eine kleine, aber hinreichende Wasserstoffmenge über den Hahn H_2 mit einem Druck von $^1/_2$—1 Atm. eingelassen. (Als Wasserstoff verwenden die Verfasser ein

eisencarbonylfreies Gas, das im Ofen O_2 bei 500° über Kupferspäne geleitet, hierbei von Sauerstoff befreit und durch längeres Verweilen über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.) Die Analysenprobe wird im Wasserstoff 5 Min. bei 900° geglüht. Es hat sich gezeigt, daß diese Dauer selbst bei Blechen von 1 *mm* Stärke genügt, um allen Sauerstoff zur Reaktion und damit zur anschließenden Messung zu bringen. Nach dieser Glühzeit wird der eingelassene Wasserstoff mittels einer Ölpumpe über eine Capillare K als Pumpdrossel abgesaugt, wobei das Quarzrohr weiter auf 900° geheizt bleiben muß, um eine Adsorption von Wasser an den entgasten Quarzwänden zu vermeiden. Der Wasserstoff strömt mit dem bei der Reaktion gebildeten Wasser durch das etwa 4 *mm* weite, 10 *cm* lange, durch Aceton-Kohlensäuremischung gekühlte Glasrohrstück KR. Die Kühlflüssigkeit wird in der Weise hergestellt, daß in ein Dewargefäß mit Aceton so lange feste Kohlensäure eingetragen wird, bis kein Aufbrausen von Kohlendioxyd mehr bemerkbar ist. Dieses Kältebad besitzt den Vorteil, einen ganzen Tag haltbar zu sein. (Kühlung mit flüssiger Luft läßt Adsorption permanenter Gase am Glas befürchten, die beim Erwärmen wieder abgegeben werden und das Analysenergebnis fälschen könnten.) Die letzten Wasserstoffreste werden zunächst ebenfalls mit der Ölpumpe, aber über ein weiteres Pumprohr PR von etwa 8 *mm* ⌀, der Restdruck der letzten 0,01 Torr mit der Diffusionspumpe über den Hahn H_1 abgesaugt, wobei die Ölpumpe bei Hahn H_4 abgesperrt ist. Wie die Abbildung erkennen läßt, steht das Kühlrohr KR mit einem Meßraum MV in Verbindung, dessen Volumen durch eine veränderliche Quecksilberfüllung variiert werden kann. Nach dem Abpumpen allen Wasserstoffes werden durch Schließen von H_1 und H_3 Diffusionspumpe und Reaktionsgefäß ausgeschaltet; mittels H_4 wird das Kühlrohr KR mit MV verbunden. Das Kühlgefäß wird alsdann entleert, mit Wasser von etwa 15° gefüllt, wobei das kondensierte Reaktionswasser verdampft, der Meßraum mit Hilfe der Quecksilberfüllung so eingestellt, daß der Wasserdampfdruck möglichst groß ist, aber noch unterhalb des Sättigungsdruckes liegt, und der Wasserdampfdruck am Manometer M abgelesen. Zur Ermittlung des Meßvolumens dient die Einstellung des Quecksilberspiegels; es ist also jede Apparatur zunächst in dieser Hinsicht zu eichen. (Hierzu können zweckmäßig Versuchspatronen dienen, die mit bestimmten Wasser- oder Luftmengen gefüllt sind und die in das Quarzrohr gelegt und elektromagnetisch entzweigeschossen werden.) Aus Meßvolumen und Manometerdruck läßt sich die vorliegende Wassermenge, aus dieser die in der Kupferprobe enthaltene Sauerstoffmenge berechnen. Bei der von den Verfassern verwendeten Apparatur kann das Meßvolumen zwischen 3 und 120 *ccm* variiert werden; der ablesbare Druck darf zwischen 0,1 und 13 Torr schwanken. Es lassen sich infolgedessen alle Sauerstoffmengen zwischen 0,0003 und 1,4 *mg*, d. h. bei Einwagen von 1 *g* Kupfer Gehalte zwischen 0,00003% und 0,14% erfassen. Eine Erweiterung des Meßbereichs scheint apparativ leicht möglich, am einfachsten schon durch geeignete Wahl der Einwage. Als Beleg für die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse seien für eine Kupferprobe (Blech von 1 *mm* Stärke)

bei verschiedenen Einwagen zwischen 1 und 5 *g* die Analysenwerte 0,0150, 0,0152, 0,0145, 0,0152, 0,0145 angeführt.

W. Jander und A. Krieger bedienen sich der in Abb. 37 schematisch wiedergegebenen Anordnung: Elektrolytisch aus Kalilauge entwickelter Wasserstoff durchströmt einen mit Platinquarz beschickten Kontaktofen, wird sodann mit Phosphorpentoxyd und Kalilauge getrocknet und von Kohlendioxyd befreit und gelangt über zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen (von denen eine mit Aktivkohle gefüllt ist) durch ein dünnes Quarzrohr ins Ende des gleichfalls aus Quarz bestehenden Reaktionsrohres Q, das mit außen gekühlter Schliffkappe verschlossen ist. Es enthält die Probe und wird in einem — in der Abbildung weggelassenen — Röhrenofen auf 1200° erhitzt, wobei der Wasserstoff mit

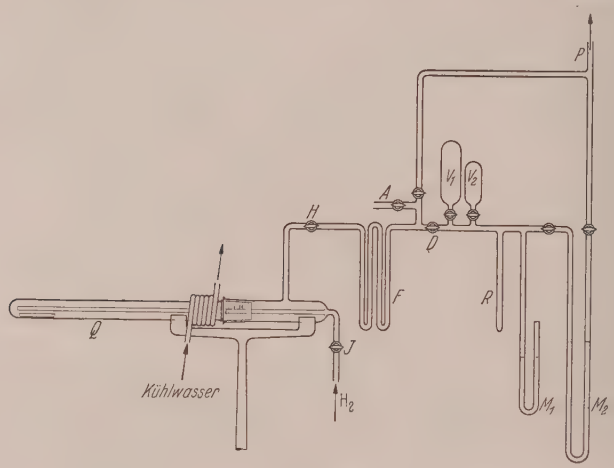


Abb. 37.

dem geschmolzenen Metall in Reaktion tritt. Der Wasserstoff gelangt weiterhin in die Falle F, in der das gebildete Wasser ausgefroren wird, und wird sodann durch A abgeleitet. Die Messung erfolgt in der Weise, daß die ganze Apparatur mittels der Vakuumpumpe P bis zum Hahn H evakuiert und das Wasser durch Erwärmen der Falle F und gleichzeitiges starkes Kühlen des Rohres R in das letztere übergeführt wird. Nunmehr wird der Hahn D geschlossen und die Kühlung von R entfernt, wobei das in R befindliche Wasser verdampft und einen bestimmten Druck erzeugt, der an den Manometern M_1 und M_2 abgelesen werden kann. Der Druck läßt sich durch die Hilfsgefäße V_1 und V_2, die nach Bedarf geöffnet werden können, regulieren. Von den beiden Manometern ist M_1 mit Quecksilber, M_2 mit Paraffinöl gefüllt; sie besitzen den Dichten entsprechend ein Übersetzungsverhältnis von 1:13,5. Bei einer Ablesegenauigkeit von 1 *mm* lassen sich infolgedessen Druckunterschiede von $^1/_{10}$ *mm* Quecksilber noch sehr genau messen. Das verwendete Paraffinöl ist vor Gebrauch zur Entfernung flüchtiger Bestandteile unter

Hochvakuum bis nahe zum Siedepunkt zu erhitzen. Bei dem Ölmanometer erweist sich die aus der Abbildung ersichtliche offene Form gegenüber einer einseitig geschlossenen als wesentlich vorteilhafter, da sie sehr viel einfacher zu füllen ist und das Öl im Manometer selbst durch Erhitzen im Hochvakuum von den letzten Spuren gelöster Luft befreit werden kann. Arbeitsvorschrift: Man wägt 0,5—1 *g* der zu analysierenden Substanz in ein Aluminiumoxyd-Schiffchen ein, mischt zur Erniedrigung des Schmelzpunktes mit der gleichen Menge vorher im Wasserstoffstrom umgeschmolzenen Antimons und bringt in das Rohr Q ein, worauf die Apparatur mehrmals mit Wasserstoff durchgespült wird. Nun wird für etwa 30 Min. ein langsamer Wasserstoffstrom bei 450° durchgeleitet (Reduktion des Oberflächensauerstoffes), der Hahn J geschlossen, das gesamte bis jetzt gebildete Wasser durch nochmaliges Evakuieren entfernt und der Ofen bei neuerdings durch J eintretendem Wasserstoff auf 1200° erhitzt. Die Falle F wird (im Gegensatz zu Nitsche und Waibel) mit flüssiger Luft gekühlt, der Hahn A geöffnet, so daß der Wasserstoff austreten kann. Nach 30 Min. wird das Erhitzen durch Wegziehen des (auf Rollen laufenden) Ofens beendet, die Apparatur geschlossen und evakuiert, worauf das in F ausgefrorene Wasser, wie oben beschrieben, bestimmt werden kann. Eine natürlich erforderliche Leerwertsbestimmung ist in genau gleicher Weise wie die Analyse, nur unter Weglassen des Metalls auszuführen. Die Dauer der Bestimmung ist mit nur 1,5—2 Stdn. anzusetzen. Die Methode gestattet, Wassermengen bis herunter zu 5 γ zu bestimmen. Bei einer Eisenprobe mit 0,023% Sauerstoff und Einwagen von 1 *g* wurden Werte zwischen 0,022 und 0,024% gefunden. Nicht anwendbar ist das Verfahren lediglich bei Oxyden wie Mangan- oder Chromoxyd, die sich mit Wasserstoff nicht reduzieren lassen.

Noch kleinere Mengen freien Sauerstoffs, wie sie z. B. bei der Aktivierung von Oxydkathoden entstehen, bestimmt H. Isensee[1]) mittels der Knallgasreaktion bei niedrigen Drucken. Über das Prinzip des Verfahrens sei kurz das Folgende mitgeteilt: Die in den Versuchsröhren des Verfassers gebildete, quantitativ zu ermittelnde Sauerstoffmenge wird durch eine Diffusionspumpe in einen dem Volumen nach auf etwa 1% genau bekannten „Reaktionsraum"[2]) gepumpt und dort an einem Platinkontakt mit zugemischtem Wasserstoff zu Wasser reduziert. Das Wasser wird in einer an den Kontaktraum angrenzenden Gasfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt ist, niedergeschlagen. Ein benachbart angeschlossener, gleichfalls zum „Reaktionsraum" gehörender Mc Leod-Druckmesser erlaubt alsdann, die Sauerstoffmenge aus der Druckveränderung zu berechnen. Genauigkeit: Bei Mengen über 2 γ wurden Abweichungen durch die Diffusionspumpe festgestellt, bei Mengen unterhalb 2 γ ist mit der Meßgenauigkeit des Mc Leod-Druckmessers — Abweichungen von etwa 0,02 γ Sauerstoff entsprechend — zu rechnen. Eine schematische Darstellung der Versuchsanordnung findet sich in der

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. (B) **35**, 309 (1937). — [2]) Hierunter ist ein volumenmäßig abgegrenztes Röhrensystem zu verstehen.

Originalarbeit. Die hier angewendete Knallgasreaktion hat der Verfasser eingehender bereits in seiner Dissertation[1]) untersucht, wobei vor allem auch festgestellt wurde, daß sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nur Wasser, dagegen kein Wasserstoffsuperoxyd bildet. An dieser Literaturstelle, die dem Berichterstatter nicht zur Verfügung stand, dürfte sich wohl auch die etwas ausführlichere Beschreibung des apparativen Aufbaues finden. R. Klockmann.

Nachweis schwerer Edelgase in Helium. Untersuchungen dieser Art, die speziell dem Zweck dienen, die Grenze der Nachweisbarkeit zu ermitteln, werden von Berta Karlik[2]) beschrieben. Durch Vereinigen bestimmter Mengen Helium und je eines anderen Edelgases werden abgestufte Gasgemische von bekannter Zusammensetzung hergestellt, die unter stark vermindertem Druck in Quarzcapillaren von etwa 5 *cm* Länge und 1—1,5 *mm* Weite eingefüllt werden. In diesen Capillaren werden die Gasmischungen mit Hilfe eines von H. Pettersson[3]) beschriebenen Kurzwellensenders[4]), der hohe Leuchtintensitäten zu erzielen gestattet, angeregt. Für die spektralanalytische Prüfung ist die Capillarenachse in die Richtung der optischen Achse des Spektrographen zu bringen. Benutzte Capillaren werden zu jedem neuen Versuch ausgepumpt und in der Sauerstoffgebläseflamme ausgeglüht. Welcher Volum%-Gehalt des Heliums an fremdem Edelgas sich bei der angegebenen Arbeitsweise noch erfassen läßt, ist aus der folgenden kleinen Tabelle zu entnehmen, die zugleich die für den Nachweis günstigste Spektrallinie angibt:

	Nachweis ist noch möglich	
	bei Volum-%	mittels der Linie
Neon . . .	2 bis 3 . 10^{-5}	rote Ne-Linien
Argon . .	2 . 10^{-4}	4609 Å
Krypton .	2 . 10^{-5}	4319 Å
Xenon . .	3 . 10^{-5}	4079 oder 2475,9 Å

Der (bei jedem Versuch gemessene) Gesamtdruck des Gases wird im Beispiel des Neons mit 0,5 *mm* angegeben. Unter Berücksichtigung dieses Wertes beläuft sich die zum Nachweis erforderliche Absolutmenge auf einige Zehnmillionstel-*cmm*. Bei Verwendung ultravioletter Linien ist die Empfindlichkeit in der Regel etwas geringer.

R. Klockmann.

[1]) Berlin 1936. — [2]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **145**, 145 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3836 (1937). — [3]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **142**, 325 (1933). — [4]) Es handelt sich um ein Zweiröhrengerät mit einer Wellenlänge von 7—18 m.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

Lina Keil.

Stickstoff. Die Anwendung eines Schwefelsäure-Perchlorsäure-Gemisches bei der Zerstörung organischer Substanz zum qualitativen Nachweis von Stickstoff ist von Henriette Gauduchon-Truchot[1]) näher untersucht worden. Besondere Aufmerksamkeit ist auf die dabei notwendigen Bedingungen hinsichtlich der Verwendung von Perchlorsäure in Verbindung mit Schwefelsäure verwendet worden. Nach eingehenden Versuchen, die sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ausgeführt wurden, und die einerseits mit Perchlorsäure allein und andererseits mit einem wechselnden Gemisch von Schwefelsäure und Perchlorsäure vorgenommen wurden, erwies sich folgende Arbeitsmethode als die beste und schnellste. Die zu prüfende Substanz wird mit 1 *ccm* reiner Schwefelsäure (D 1,83) versetzt, entweder in einem Reagensglas aus Pyrexglas (20 × 2 *cm*) oder in einem Kjeldahlkolben von 25 *ccm* Inhalt. Man erhitzt zum Sieden und gibt dann tropfenweise auf $^1/_3$ verdünnte 66%ige Perchlorsäure hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Hierauf kühlt man unter fließendem Wasser ab und fügt einen Überschuß von Natronlauge hinzu. Nach abermaligem Erhitzen bringt man an die Öffnung des Gefäßes einen mit Neßler-Reagens oder mit Lackmuslösung befeuchteten Papierstreifen.

Ein nach dem Prinzip von Dumas arbeitender Apparat für die Bestimmung von Stickstoff wird von A. Contardi und S. Erighian[2]) beschrieben. In zwei hintereinander liegenden elektrischen Öfen wird das 60 *cm* lange Verbrennungsrohr erhitzt. Zur Verdrängung von Luft wird durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelte Kohlensäure oder feste Kohlensäure verwendet. Auch für Mikrobestimmungen ist der Apparat geeignet.

Zur Stickstoffbestimmung z. B. in Pflanzenmaterial und Samen versetzt M. I. Knjaginitschew[3]) 0,01—0,05 *g* Substanz mit 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat. Nach kurzem Kochen (1—2 Min.) gibt man, sobald die Flüssigkeit abgekühlt ist, 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht abermals vorsichtig (1—2 Min.). Nach dem Erkalten fügt man wieder 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu und wiederholt das Erhitzen. Durch Aufsetzen von mit A-Kohle beschickten U-Röhrchen werden die sich bildenden Gase zurückgehalten. Die Flüssigkeit wird mit wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben gebracht, mit 5 n-Natronlauge neutralisiert und ein Überschuß von 0,5 *ccm* 0,1 n-Lauge zugefügt. Die abgekühlte Lösung wird darauf mit 2 *ccm* Hypobromitlösung versetzt und geschüttelt. Dann fügt man

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **18**, 316 (1936). — [2]) R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] **68**, 702 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1922 (1936). — [3]) Bull. appl. Botany, Genetics Plant Breed. (russ.) [3] Nr. 5, 273 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2982 (1936).

2 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu und nach abermaligem Schütteln 2 *ccm* 2 n-Salzsäure. Nach 10—20 Min. wird das Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert.

Die Zeitdauer der Stickstoffbestimmung in Aminoverbindungen wird nach Angaben von Ch. F. Poe und R. T. Dewey[1]) durch Wasserstoffsuperoxyd wesentlich herabgesetzt. Nitroverbindungen lassen sich auch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd nur ungenau bestimmen.

In organischen Verbindungen, Böden und pflanzlichem Material können nach C. N. Acharya[2]) Stickstoff und Kohlenstoff durch Behandeln der Substanz mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung unter vermindertem Druck oxydiert werden. Da ein Teil des Stickstoffs zu Nitrat oxydiert wird, muß eine Korrektur von 10% der aus dem Ammoniakgehalt berechneten Stickstoffmenge angebracht werden.

Mit den Ursachen des Ammoniakverlustes bei der Bestimmung nach Kjeldahl hat sich H. S. Miller[3]) beschäftigt. Die ersten Anteile von Ammoniak werden bei der Destillation am Anfang der Bestimmung so mit Luft verdünnt, daß sie von der vorgelegten Schwefelsäure nicht absorbiert werden können und somit nicht erfaßt werden. Zur Vermeidung dieses Verlustes wird die Verwendung eines mit kleinen Löchern (0,08 *mm*) versehenen Einleitungsrohres, das in die Schwefelsäure taucht, vorgeschlagen. Der durchschnittliche Verlust an Ammoniak wird bei 47 Versuchen auf 0,06% herabgesetzt; bei früheren Versuchen betrug der Fehler im Durchschnitt 1,26%. Versuche mit Ammoniumchloridlösungen bestätigten diese Feststellungen. Bei richtiger Einhaltung der Vorschriften von Miller konnten nach den Angaben von J. Speirs und W. J. Mitchell[4]) keine Ammoniakverluste beobachtet werden.

Verbesserungen bei der Kjeldahlbestimmung haben A. Henwood und R. Carey[5]) angebracht. Diese erwiesen sich unter anderem durch eine geeignete Bauart der Apparatur und durch Verwendung von Selen als Katalysator als vorteilhaft. So wird z. B. die zur Zersetzung erforderliche Zeit abgekürzt und der Apparat durch Fortfall des Kühlers vereinfacht. Auch die Reagenzienmenge wird herabgesetzt. An dem etwa 100 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben befindet sich am Hals ein U-förmig gebogenes Glasrohr, dessen anderes Ende bis auf den Boden eines Becherglases (100 *ccm*) reicht. Zur Bestimmung wird ungefähr 0,1 *g* Mehl mit 1—1,5 *g* Kaliumsulfat, etwa 0,01 *g* Selen und 2,5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt; nach dem Verschließen des Kolbens wird die Zersetzung vorgenommen.

Die Prüfung von Metallen als Katalysatoren für das Kjeldahlverfahren haben R. A. Osborn und J. B. Wilkie[6]) vor-

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **25**, 419 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 942 (1937). — [2]) Biochemical Journ. **30**, 241 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2183 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 50 (1936). — [4]) Journ. Inst. Brew. **42**, N. S. 33, 247 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1394 (1936). — [5]) Journ. Franklin Inst. **221**, 531 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. **111**, 405 (1937/38). — [6]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **18**, 604 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 142 (1936).

genommen und festgestellt, daß Quecksilber sich am besten dazu eignet. Der Nachteil dieses Metalls besteht in dem Fällen als Sulfid zwischen Aufschluß und Destillation. Daneben sind Titan, Eisen und Kupfer brauchbar und bei Einhaltung gewisser Bedingungen auch Selen, Molybdän, Vanadin, Wolfram und Silber. Selen, Vanadin und Permanganat sollen bei Anwendung größerer Mengen störend wirken.

Die Verwendung von Kupferselenit als Katalysator bei der Bestimmung nach Kjeldahl ist von E. J. Schwoegler, B. J. Babler und L. C. Hurd[1]) vorgeschlagen worden. Innerhalb 25 Min. können 0,5 *g* Casein mit 25 *ccm* Schwefelsäure, 12 *g* Kaliumsulfat und 0,4 *g* Kupferselenit ($CuSeO_3 \cdot 2\,H_2O$) aufgeschlossen werden. Bei Körnermehl ist der Aufschluß schon nach 13 Min. beendet, während er mit Selen bzw. mit Quecksilberoxyd-Kupfersulfat 17 und 23 Min. dauert.

Einen Beitrag zur Mikro-Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl haben Z. Zakrzewski und H. J. Fuchs[2]) geliefert, dessen Einzelheiten mit den dazu gehörigen Apparaturen mit Rücksicht auf die Ausführlichkeit der Arbeit nicht näher beschrieben werden können. Es sei deshalb an dieser Stelle nur das Wesentliche gebracht und im übrigen auf die Originalarbeit verwiesen. Um eine genaue und empfindliche Bestimmung durchführen zu können, wurden vor allem die feuchte Verbrennung der organischen Substanz, die Abspaltung des aus dem gebildeten Ammoniumsulfat entwickelten Ammoniaks und dessen Überführung in eine vorgelegte Schwefelsäure bei der Destillation und ferner die jodometrische Titration näher geprüft. Dabei ergab sich auf Grund zahlreicher Versuche, daß man nur dann zu einem guten Ergebnis gelangt, wenn die Verbrennung langsam vor sich geht und wenn der Zusatz eines Oxydationsmittels zur Schwefelsäure so bemessen ist, daß es zum Aufschluß gerade noch nicht ausreicht und dadurch die Gefahr eines Ammoniakverlustes weitgehend verringert wird. Hieraus ergibt sich, daß die Verbrennung im Kjeldahlkolben nach dieser Methode ein Kompromißverfahren darstellt und daher nur beschränkte Anwendung findet. Zakrzewski und Fuchs unterscheiden bei der Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen drei Arten von Stoffen. 1. Stoffe, deren NH-Gruppen leicht in Ammoniumsulfat übergeführt werden, 2. Alkylamine, die flüchtig sind und daher den Kolben verlassen können, und 3. Stoffe, deren NH-Gruppen der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure einen größeren Widerstand entgegenstellen als Ammoniumsulfat selbst.

Für die Destillation sowie für die jodometrische Titration wurden einige apparative Änderungen vorgenommen. Bei der Destillation etwa auftretende Fehler lassen sich im Gegensatz zu denen der Verbrennung nach Kjeldahl errechnen. Eine in der Originalarbeit wiedergegebene Makro-Mikrobürette gestattet die genaue Ausführung von jodometrischen Titrationen. Die Verwendung eines Aceton-Methanol-Gemisches verhindert das sonst bei der jodometrischen Titration immer auftretende Nachbläuen der Flüssigkeit.

[1]) Journ. Biol. Chem. **113**, 749 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1394 (1936). — [2]) Biochem. Ztschrft. **285**, 390 (1936).

Eine Modifikation der Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen nach A. Elek und H. Sobotka[1]) ist die Bestimmung von Stickstoff in Nitro- und Azoverbindungen von R. A. Harte[2]). Eine trockene, genau abgewogene Substanzmenge wird in einen trockenen Kjeldahlkolben gebracht, der in der Mitte des Halses verengt ist. Dann fügt man 300 *mg* Dextrose, 1—1,5 *g* Kaliumsulfat, 20 *mg* Kupfersulfatkrystalle und einige gut ausgewaschene Alundumstückchen hinzu. Zur Entfernung etwa anhaftender Substanzteilchen spült man den Hals des Kolbens mit 4 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) ab und erhitzt darauf die Mischung. Ist der Inhalt im Kolben homogen, so gibt man einen Tropfen Selenoxychlorid hinzu und erhitzt weiter, bis die Lösung klar ist. Nach weiterem Erhitzen von 15—20 Min. wird die abgekühlte Lösung mit 35 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und vor der Destillation mit 12 *ccm* 50%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Zum Auffangen des Destillates werden 25 *ccm* 0,02 n-Salzsäure vorgelegt, deren Überschuß mit 0,02 n-Baritlauge und einem Methylrot-Methylenblau-Gemisch als Indikator zurücktitriert wird.

Die Anwendung des Neßler-Reagenses auf die Makro-Kjeldahl-Stickstoffbestimmung haben S. Morgulis und H. C. Spencer[3]) vorgeschlagen. Bei der Untersuchung des Stickstoffgehaltes von Geweben ergab sich die Notwendigkeit der Ausarbeitung einer zuverlässigen Methode zum genauen Wägen von feuchtem Material. Zu diesem Zweck bringt man die Substanz auf ein gewogenes Stückchen Stanniol, faltet zur Verhütung eines Verlustes von Feuchtigkeit schnell zusammen und wägt. Aus der Differenz ist das Gewicht der Substanz zu errechnen. Die eingewickelte Probe wird in einen 5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthaltenden Kjeldahlkolben gebracht und mit wenigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (Superoxol) versetzt. Nach beendetem Aufschluß spült man den Inhalt des Kolbens in einen 250 *ccm*-Kolben und füllt zur Marke auf. Das Zinn wird ausgefällt und kann durch Zentrifugieren entfernt werden. Man bringt einen aliquoten Teil der klaren Lösung in einen 100 *ccm*-Kolben, verdünnt mit destilliertem Wasser auf ungefähr 60 *ccm* und versetzt hierauf mit Neßler-Reagens. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die Farbe im Colorimeter mit der einer Standardlösung verglichen.

Lina Keil.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

H. Brückner. K. Fresenius.

Reproduktionstechnik. Die Prüfung des Auflösungsvermögens der empfindlichen photographischen Materialien hat B. Bruseaglioni[4]) mit einem neuen Interferometertyp durchgeführt. In diesem

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 501 (1926); vgl. diese Ztschrft. **79**, 65 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 432 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 330 (1936). — [4]) Atti Accad. Naz. Lincei [6] **23**, 686 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3508 (1936).

Gerät wird durch Anwendung eines Paares von symmetrischen, in Form einer gleichseitigen Hyperbel gebogenen Schlitzen in der Bildebene ein System geradliniger Streifen erzeugt, deren Breite in einfacher Weise geregelt werden kann. Diese Methode vermeidet die sonstigen Schwierigkeiten bei der Auswahl geeigneter Objektive.

Für die Bestimmung des Gehaltes lichtempfindlicher Reproduktionsmaterialien an Silberhalogeniden haben S. Whiteley und O. V. Soane[1]) folgende Arbeitsweise ausgearbeitet. 200—250 *qcm* Rollfilm oder anderes Negativmaterial, 500 *qcm* Bromidpapier oder 500—800 *qcm* Chlorid-Bromid- bzw. Gaslichtpapier werden mit 50 *ccm* etwa 0,2 n-Kaliumcyanidlösung übergossen; nach Auflösung der Schicht wird die Lösung in einen Erlenmeyerkolben übergespült, mit etwa 100 *ccm* Wasser verdünnt und nach Zugabe von 2—3 *g* Zinkstaub 15 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nach Zutropfen von 20 *ccm* Eisessig erhitzt man weitere 5 Min. zum Sieden, um den freigewordenen Cyanwasserstoff auszutreiben. Hierauf wird die Lösung filtriert und elektrometrisch titriert. Zu diesem Zweck wird die Lösung in ein 250 *ccm* fassendes Becherglas übergeführt und durch Zugabe von festem Ammoniumnitrat auf 3 n gebracht. Als Elektrode dient eine solche aus Silber, als Bezugselektrode eine in 3 n-Ammoniumnitratlösung befindliche Kalomelelektrode mit einer mit der gleichen Lösung gefüllten Strombrücke. Um die Ausfällung gemischter Silberhalogenidkrystalle zu vermeiden, werden ferner vor der Titration 2—3 *g* Kalialaun zugegeben. Die Titration selbst wird in der üblichen Weise durchgeführt; für die Bestimmung des Jodidendpunktes wird 0,05 n-, daraufhin 0,1 n-Silbernitratlösung verwendet.

Hinweise für die Vervielfältigung von Schwefelabdrücken der Baumannprobe für Stahl hat W. H. Dearden[2]) gegeben. Das erste von Baars, Prill und Werner angegebene Verfahren verwendet photomechanisches Bromidpapier. Die zweite Methode macht Gebrauch von Abziehpapier oder von Abziehfilmen. Der erste Abdruck erfolgt hierbei mit einem Material, das aus einer starken Papierunterlage besteht, die mit einer ziemlich dicken Gelatineschicht bedeckt ist. Nach dem Entwickeln kann die Gelatineschicht abgelöst werden, die als Positiv für weitere Abzüge dient. Diese Schicht wird dabei zweckmäßigerweise mit Chromalaun gehärtet. Die dritte Methode stellt eine Verbindung der beiden anderen dar. Der Schwefelabdruck erfolgt zunächst mit photomechanischem Papier; von dem erhaltenen Bild wird mit Abziehpapier ein Negativ hergestellt, von dem Gelatinefilm können schließlich in der üblichen Weise positive Bilder erhalten werden. Auf diese Weise lassen sich die Nachteile der Abziehpapiermethode unter Ausnutzung ihrer Vorteile vermeiden. H. Brückner.

Die Verschärfung des mikroskopischen Harznachweises im Zellstoff behandeln A. Noll und M. Hahn[3]): Die von P. Klemm[4]) eingeführte Methode der alleinigen Anfärbung der Inhaltsstoffe der Markstrahlzellen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 167 T (1936). — [2]) Journ. Iron Steel Inst. **131**, 297 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1393 (1936). — [3]) Papierfabrikant **34**, 193 (1936). — [4]) Wochenbl. f. Papierfabr. **58**, 2159 (1927).

durch den roten harz- und lipoidlöslichen, wasserunlöslichen Farbstoff Sudan III (Amidoazobenzol-azo-β-naphthol) versagt häufig bei ungebleichtem Zellstoff und gibt zu Täuschungen über den wahren Harzgehalt Veranlassung. Nach längerem Suchen wurden im Indophenol-α-Naphtholblau, im Sudanorange RR und im Sudanschwarz B Farbstoffe gefunden, welche die harzhaltigen Markstrahlen außerordentlich gut kontrastreich und sofort anfärben, während die Faser selbst ungefärbt bleibt. Das Indophenol wird bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur in 72%iger Alkohol-Glycerin-Mischung (drei Raumteile 96%iger Alkohol und ein Raumteil Glycerin (31° Bé) gelöst (Lösung A). Zwei Raumteile dieser Lösung A werden mit einem Raumteil Glycerin (31° Bé) gemischt; die Lösung wird filtriert und bei etwa 20° C aufbewahrt, da in der Kälte Ausscheidungen erfolgen können. Beim Präparieren ist dafür zu sorgen, daß die Stoffprobe möglichst gut abgetrocknet wird, da sonst Farbstoff auskrystallisiert. Sudanorange RR und Sudanschwarz B werden ebenfalls mit 72%iger Alkohol-Glycerinmischung bis zur Sättigung gelöst (Lösung A wie oben). Ein Volumen dieser Lösung A wird mit einem Volumen 72%igem Alkohol und einem Volumen Glycerin (31° Bé) versetzt; die fertige Lösung wird filtriert und an mäßig warmem Ort aufbewahrt. Beim Präparieren ist die gleiche Vorsicht wie oben anzuwenden, d. h. man bringt das Untersuchungsobjekt, die Anschwemmung der Faser mit destilliertem Wasser, mit der Präpariernadel auf einen Objektträger, zerteilt fein und saugt mit Hilfe eines Streifens Filtrierpapiers vorsichtig von der Seite her das Wasser möglichst vollständig ab, vermeidet jedoch, Faserteilchen und besonders die das Harz enthaltenden Markstrahlzellen mitzureißen. Dann läßt man (ohne jedoch mit dem Glasstab, mit dem man der Vorratsflasche von der Lösung entnahm, das Präparat zu berühren) einen kleinen Tropfen der Farblösung auf das Präparat fallen, legt das Deckglas auf und beobachtet das Auftreten der Färbung, welche bei ungebleichten Zellstoffen durch deren Ligningehalt verzögert wird, so daß man entweder den Farbstoff längere Zeit einwirken lassen oder durch eine vorhergehende Bleiche diese Verzögerung beheben muß.

K. Fresenius.

Eine Einheitsmethode für die Bestimmung der Xanthogenat-Viscosität[1]) wird im Merkblatt Nr. 11 der Faserstoff-Analysenkommission des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure[2]) veröffentlicht. Man versetzt 5 *g* des in Haferflockengröße geraspelten (siehe Flockenraspel, Merkblatt Nr. 4), lufttrocknen Zellstoffs mit etwa 6—8% Wassergehalt in einem Duranglasbecher mit 25 *ccm* Natronlauge von 17,5 Volum-% (hergestellt aus reinstem eisenfreien Natriumhydroxyd) von genau 20° C, mischt mit einem flachen Glasstab gut durch und läßt 1 Stde. bei 20° C stehen. Die Alkalicellulose wird dann auf eine auf einem graduierten Saugzylinder befestigte Spezialnutsche[3]) gegeben und mittels eines Glasstabes gleichmäßig (ohne Pressung des

[1]) Angew. Chem. **49**, 312 (1936). — [2]) Papierfabrikant **34**, 57 (1936). — [3]) Alle benötigten Geräte sind vorschriftsmäßig ausgeführt von der Firma Gebr. Buddeberg, Mannheim A 3, zu beziehen.

Kuchens) verteilt. Man saugt zunächst die Lauge schwach ab und gibt sie nochmals auf den Stoffkuchen zurück, drückt nun den Kuchen leicht an und preßt ihn erst nach Absaugen des größten Teiles der Lauge kräftiger ab. Das Absaugen der Lauge soll genau 10 Min. dauern; die Menge der dabei anfallenden Preßlauge (gewöhnlich 11,5—12,5 *ccm*) notiert man. Man läßt darauf den mit einem Nickelspatel gut zerkleinerten Preßkuchen in der geschlossenen „Sulfidierflasche" (die einen besonders dichten „Ätherschliff" besitzt und ferner zwecks leichteren Druckausgleichs während und nach beendeter Sulfidierung mit einem Ventilstopfen versehen sein kann) 22 Stdn. bei genau 30° C im Brutschrank, darauf 5 Min. bei Zimmertemperatur stehen, setzt 3,6 *ccm* (= 4,6 *g*) Schwefelkohlenstoff zu und behandelt die Alkalicellulose damit $^3/_4$ Stdn. bei 15° C unter öfterem Umschütteln, saugt hierauf den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab, versetzt die sulfidierte Masse mit 2 *ccm* mehr Natronlauge von 17,5 Volum-%, als vorher abgepreßt worden ist, bringt mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 120 *ccm*, verschließt die Flasche und schüttelt 2 Stdn. lang auf einer mit Wasserkühlung versehenen Schüttelmaschine bei 20—22° C bis zur völligen Auflösung, spült die gelöste Viscose mit gekühltem Wasser quantitativ in einen 500 *ccm*-Meßkolben, füllt bei 15° auf und bestimmt ebenfalls bei dieser Temperatur die Viscosität der so erhaltenen 1%igen Lösung (bezogen auf lufttrocknen Zellstoff) nach einer genau vorgeschriebenen Technik im Ostwaldschen Viscosimeter, wobei man den Wasserwert = 1 setzt. Der Wasserwert des Viscosimeters soll 27—30 s (nicht mehr), der Inhalt zwischen den beiden Strichmarken 25 *ccm* betragen. Die Fehlergrenze der Methode beträgt ± 3%. Die Befundangabe (Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen) erfolgt in ganzen Zahlen.

K. Fresenius.

Eine vereinfachte Methode für die Schnellbestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor in Zellstoffbleichlaugen geben D. T. Jackson und J. L. Parsons[1]) an, und zwar benutzen sie eine Abänderung der Methode von J. Pontius[2]). Man löst zuerst 1,683 *g* Kaliumjodid und 50 *g* Natriumbicarbonat in etwa 500 *ccm* Wasser, stellt dann in bestimmter Weise einen Stärkeindikator her, gießt die Stärkelösung zur Jodid-Bicarbonatlösung und füllt im Meßkolben mit destilliertem Wasser zu genau 1 *l* auf. Dann stellt man die Lösung gegen eine Hypochloritlösung ein, welche nach der üblichen Arsenitmethode genau eingestellt ist. 1 *ccm* Lösung soll 0,0020 *g* wirksamem Chlor entsprechen. Verfahren: Genau 100 *ccm* der zu prüfenden Bleichflüssigkeit bringt man in ein 400 *ccm*-Becherglas oder einen Erlenmeyerkolben und titriert direkt mit der Pontiusschen Normallösung aus einer Bürette: eine 100 *ccm*-Bürette in 1 *ccm*-Teile geteilt genügt. Man setzt die Pontiuslösung langsam zu und rührt während dessen ununterbrochen um: das Eintreten einer blaßblauen Färbung bezeichnet den Endpunkt. Beachtet man die Vorschrift des tropfenweisen Einlaufenlassens und benutzt man eine in 0,1 *ccm* geteilte Bürette, so

[1]) Paper Trade Journ. **103**, Nr. 7, 77 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **79**, 374 (1930).

erhält man mit der Arsenitmethode gut übereinstimmende, oft um ein geringes höhere Werte. K. Fresenius.

Bemerkungen über die Bestimmung der Reife der Baumwollfaser mit polarisiertem Licht bringen E. R. Schwarz und G. G. Hotte[1]). Sie besprechen die Arbeit von Ch. L. Pattee[2]). Es zeigte sich, daß die Wanddicke der feinsten Baumwollfaser (Sea Island) im ausgereiften Zustand größer ist als die Wanddicke jeder voll oder teilweise ausgereiften Faser gröbster Sorte (Indien). Diese Feststellung beweist, daß der Einwand gegen das Polarisationsverfahren, man könne bei dieser Technik nicht zwischen dem kleinsten Durchmesser ausgereifter Fasern und dem größeren Durchmesser unreifer Fasern unterscheiden, unbegründet ist. Ferner wird gezeigt, daß das Verfahren nicht von der Färbung der Faser abhängt, sondern von der anders gearteten Struktur der Cuticula und des primären Formelements (Parallelmicellenstruktur) der Zellwand der Baumwollfaser im Gegensatz zum sekundären Formelement (stark spiralförmig). Dabei verlaufen die sekundären Formelemente in der oberen Hälfte der Faser spiralförmig entgegen der Schraubenlinie der Unterseite der Faser, weshalb wegen der großen Veränderlichkeit des Schraubensteigungswinkels sowohl an der Grenze beim Übergang zum sekundären Formelement als auch von Punkt zu Punkt (50 μ) entlang der Faser kein völliges Verschwinden im Polarisationsapparat eintritt, ganz gleich, welche Orientierung die Faser in bezug auf die Schwingungsebene des Polarisators und des Analysators hat. Man findet also durch Drehen einer normalen, völlig ausgereiften Baumwollfaser um 360° keine Lage, bei der die Faser auch nur annähernd völlig verschwindet. Die unreife Faser besteht fast völlig aus Cuticula und primären Formelementen und zeigt deshalb praktisch vollkommenes Verschwinden, so daß es unmöglich ist, reife und unreife Fasern miteinander zu verwechseln, welchen Durchmesser oder welche Zellwanddicke sie auch haben. Natürlich gibt es Unterschiede durch die Reifeklassen; man hat daher bis zu vierteilige Gruppierungen ausgewählt. In Tabellen und Abbildungen werden Beispiele gebracht; auch wird gezeigt, wie man unter dem Polarisationsmikroskop die Fasern auszählt. Es werden Einrichtung und Zubehörteile des Mikroskops, die Lichtquelle und die Probenahme beschrieben, wobei hervorgehoben wird, daß man die Fasern, in einfacher Lage, nicht verwirrt, auflegt, daß man die Fasern nicht dem Stapelzug des Klassierers entnimmt, daß man ferner die Fasern weder zieht noch zerrt, sondern vorsichtig seitwärts herauslöst, also nicht der Länge nach herauszieht. Man legt die Fasern trocken, ohne Einbettungsmittel (wie etwa Kanadabalsam) zwischen zwei Objektträger, die man zweckmäßig mit Heftpflaster zusammenhält. K. Fresenius.

Keramische Stoffe. Ein Verfahren zur Kontrolle von Gipsformen teilen I. A. Schmelow, S. J. Bokum und J. A. Usspenskaja[3]) mit: Die Aufsaugegeschwindigkeit von Wasser in Gipsstäbchen

[1]) Melliands Text. Ber. **17**, 549 (1936). — [2]) Textile World **84**, 2012 (1934). — [3]) Ceramics and Glass (russ.) **12**, Nr. 1, 32 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107, I**, 4610 (1936).

(12—15 *mm* Z) wird durch dieselbe Gleichung dargestellt, die F. K. Cameron, J. M. Bell sowie Wo. Ostwald[1]) für die Aufsaugung von Wasser in Papier angeben. Sie lautet: $h = k \cdot t^n$, wobei h die Höhe in *cm*, t die Zeit in Sekunden ist, k und n Konstanten sind. Nach Lukas soll $n = 0{,}5$ sein. Experimentell wird n zu 0,46—0,53 gefunden. k ist abhängig von der zum Ansatz verwendeten Wassermenge. Je größer die Wassermenge im Verhältnis zum Gips ist, desto größer ist k, was auf das Porenvolumen zurückgeführt wird. Ferner werden die Ausbreitung von Wasser, das aus einer Bürette auf die Oberfläche einer horizontal gelagerten Gipsplatte aufgetropft wird, und die aufgenommene Wassermenge bestimmt. Auch hier steigt k mit Erhöhung der zum Ansetzen verwendeten Wassermenge. Die Wasseraufnahme ist direkt proportional der Zeit. Die Wasseraufnahmefähigkeit sinkt, wie zu erwarten ist, mit Verringerung der Wassermenge im Ansatz. Zwischen den einzelnen Stellen der Gipsplatte ergeben sich geringe Unterschiede.

Vorschläge für chemische Untersuchungen keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse bringt M. Pulfrich[2]). Wegen der zahlreichen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Eine Schnellmethode zur Feuchtigkeitsbestimmung in keramischen Rohstoffen und Halbfabrikaten teilen M. L. Bychowski und W. M. Streletz[3]) mit und führen dabei aus, daß für solche Substanzen im allgemeinen ein 2maliges Erhitzen einer mit 10 *ccm* Alkohol oder Benzin getrankten Probe von 15 *g* und Bestimmung des Rückstandes genügt: bei geringem Feuchtigkeitsgehalt (4—5%) ist nur 1maliges Erhitzen notwendig. Die Verfasser teilen Vergleichszahlen für Porzellanware mit. K. Fresenius.

Eine neue Methode der Siebanalyse von Kaolinen beschreibt M. Nikolajew[4]): Granulometrisch gleich zusammengesetzte Kaoline ergeben bei trocknem und nassem Durchsieben auf demselben Sieb verschiedene Rückstände. Die Methode der Fraktionstrennung durch nasses Sieben ist auf Kaolin anwendbar; die Methode beruht auf der Eigenschaft der Mineralteile des Kaolins, beim Glühen bei relativ niedriger Temperatur so weit zu erhärten, daß sie durch Wasser nicht zerwaschen werden. K. Fresenius.

Die Methodik zur Bestimmung von säurebeständigen natürlichen Steinen, keramischen Waren und Massen für chemische Apparaturen bespricht L. N. Murawlew[5]). Er schlagt folgende Abänderung der von O. Kallauner und R. Barta[6]) s. Zt. ausgearbeiteten Methode vor: Die durch das Sieb mit 36 Maschen *qcm* durchgehende und auf dem Sieb mit 64 Maschen *qcm* verbleibende Probe wird auf dem Sieb mit destil-

[1]) Vgl. diese Ztschrift. **47**, 591 (1908). — [2]) Ber. Deutsch. Keram. Ges. **17**, 381 (1936). — [3]) Feuerfeste Materialien (russ.) **3**, 901 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1226 (1936). — [4]) Journ. Rubber Ind. (russ.) 10, 447 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2201 (1936). — [5]) Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932. 2. Teil, I, 313 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2972 (1936). — [6]) Sprechsaal f. Keramik **54**, 361 (1921); durch Chem. Zentrbl. **92**, IV, 998 (1921).

liertem Wasser vom Staub befreit und im Trockenschrank 3 Stdn. bei 110° C getrocknet. 1 *kg* der Probe wird im 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* chemisch reiner Schwefelsäure (D 1,84) oder entsprechend 2—20- oder 50%iger Salpetersäure übergossen, am Rückflußkühler 1 Stde. gekocht, $^1/_2$ Stde. abgekühlt, mit 50 *ccm* kochendem destillierten Wasser verdünnt und mit Filtrierpapierschnitzeln versetzt. Dann wird die Lösung durch ein mit Filterfasern versehenes gehärtetes Filter abgegossen, der Rückstand mit heißem Wasser abgespült, mit 20 *ccm* heißem Wasser und 5 *ccm* 5%iger Ammoniumchloridlösung versetzt, auf das Filter gebracht und chlorfrei gewaschen. Der getrocknete und geglühte Rückstand gibt die Säurebeständigkeit in Prozenten der Einwage. K. Fresenius.

Zur Mullitbestimmung in feuerfesten Gegenständen modifizieren W. B. Kraft und T. A. Gurwitsch[1]) das Verfahren von R. Rieke und W. Schade[2]). Sie benutzen dabei eine durch das 900-, aber nicht durch das 1600-Maschensieb gehende Probe; die Behandlung mit 20%iger Fluorwasserstoffsäure wird von 18 auf 4—5 Stdn. verkürzt, und zwar auf 4 Stdn. bei 18° C oder auf 5 Stdn. bei 0° C. Die Weiterbehandlung erfolgt wie bei Rieke und Schade. Der Rückstand ergibt den Mullitgehalt. Zur Untersuchung verwenden die Verfasser verschiedene Tone und einen Kaolin. K. Fresenius.

Eine allgemeine Bestimmung von löslichen Salzen in Tonen beschreibt A. Awgustinik[3]). Sie beruht darauf, daß die Tonsuspension in Wasser $^1/_2$ Stde. lang auf 50—60° C erwärmt, ebensolang geschüttelt und darauf durch eine Chamberlandkerze filtriert wird. Nach dem Eindampfen und Trocknen des Salzrückstandes wird gewogen. Die Vorbereitung des Tones zur Analyse und die Durchführung der letzteren müssen in stets gleicher Weise geschehen, damit reproduzierbare und vergleichbare Resultate erhalten werden. Die Methode eignet sich gut für schnelle Kontrollbestimmungen im Betriebslaboratorium. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Pyramidon. Eine Anzahl mikrochemischer Reaktionen auf Pyramidon gibt M. Wagenaar[4]) an. Danach erhält man aus Lösungen von Pyramidon nach dem Aussalzen mit sehr fein gepulvertem Kochsalz mit Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumcadmiumjodid Niederschläge, die nach dem Auflösen in Aceton und nach dessen Verdunsten noch den Nachweis von 0,05 *g* Pyramidon in 0,5%iger Lösung gestatten. Ebenso erhält man durch Kaliumzinkjodid in Gegenwart von Schwefelsäure einen Niederschlag. Außerdem werden noch Reaktionen mit Platinchlorid,

[1]) Feuerfeste Materialien (russ.) **3**, 675 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4488 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Keram. Ges. **11**, 427 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2560 (1930). — [3]) Baumaterialien (russ.) Nr. 1, 38 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4488 (1936). — [4]) Pharm. Weekbl. **72**, 612 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2401 (1935).

Goldchlorid und Salpetersäure, Pikrinsäure, p-Nitrophenol, Jod-Jodkalium und Brom-Bromkalium in saurer Lösung angegeben. Mit Hilfe von Chinosol lassen sich Pyramidon und Antipyrin gut unterscheiden, denn Pyramidon gibt mit Chinosol einen Niederschlag, während Antipyrin nicht reagiert. Man kann mit diesem Reagens noch 1% Pyramidon in Antipyrin nachweisen.

Eine 0.1 n-Jodlösung empfiehlt N. Schoorl[1]) als ein besseres Reagens auf Pyramidon als Kaliumpersulfat. Nach seiner Angabe genügt 1 Tropfen der Jodlösung auf 5 *ccm* einer 0,01%igen Pyramidonlösung, um eine violette Färbung hervorzurufen, während Kaliumpersulfat bei so schwachen Pyramidonlösungen keine Reaktion mehr erkennen läßt. Außerdem tritt die Reaktion mit Jodlösung schneller ein und ist anhaltender. Mit Hilfe dieser Jodreaktion und bei Verwendung von sehr wenig Reagens läßt sich noch wenig Pyramidon neben viel Antipyrin nachweisen. W. Dehio.

Zur Phenolbestimmung in Salicylsäure löst man nach K. D. Schtscherbatschew[2]) 10 *g* Salicylsäure in 100 *ccm* n-Natronlauge, setzt wenig Phenolphthalein hinzu und leitet so lange Kohlensäure ein, bis die rote Farbe verschwunden ist. Dann destilliert man mit Wasserdampf etwa 500 *ccm* in eine mit einigen Kubikzentimetern n-Natronlauge beschickte Vorlage, gibt das Destillat in einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen und setzt 30—35 *ccm* 0,1 n-Bromid-Bromatlösung hinzu. Man kühlt auf 5—10° ab, säuert mit 30 *ccm* 50%iger Schwefelsäure an, läßt den verschlossenen Kolben 20—30 Min. stehen, setzt 10—15 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit 0.1 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* der 0.1 n-Bromid-Bromatlösung entspricht 0,01565% Phenol. Der Phenolgehalt der Salicylsäure soll 0,01% nicht übersteigen. W. Dehio.

Eine maßanalytische Bestimmung des Camphers und des Hexetons in Arzneigemischen veröffentlicht R. Wolstadt[3]). Man wägt eine 0.2 *g* Campher bzw. Hexeton entsprechende Menge des Gemisches in ein Kölbchen von 100 *ccm* ein, setzt 1 Tropfen 0,1%ige Bromphenolblaulösung sowie 0.15 *g* Natriumbicarbonat und 10 *ccm* einer Hydroxylaminlösung, die 2 *g* Hydroxylamin in 10 *ccm* Wasser und 50 *ccm* absoluten Alkohol enthält, sowie noch eine Glasperle hinzu und kocht 4 Stdn. lang mit möglichst kleiner Flamme am Rückflußkühler. Dann läßt man erkalten und säuert die Mischung mit 1—2 Tropfen 10%iger Salzsäure an. Währenddessen bestimmt man den Titer der Hydroxylaminlösung, indem man zu 10 *ccm* 1 Tropfen der Bromphenolblaulösung hinzufügt und dann beide Lösungen nebeneinander auf einer weißen Unterlage tropfenweise mit 0.1 n-Natronlauge versetzt, bis sie die gleiche grüne Übergangsfarbe aufweisen; hierauf setzt man eine Messerspitze Phenolphthalein zu und titriert mit 0.1 n-Lauge bis zur kräftigen Violettfärbung. Die Differenz zwischen beiden Titrationen, ausgedrückt in Kubik-

[1]) Pharm. Weekbl. **72**, 669 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3264 (1935). — [2]) Chem.-Pharm. Ind. (russ.) 1934, Nr. 5, 37; durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 250 (1935). — [3]) Ber. ung. pharm. Ges. **11**, 257 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 82 (1935).

zentimetern und multipliziert mit dem Faktor 0,0152, ergibt den Camphergehalt. Nach dieser Arbeitsweise läßt sich der Camphergehalt von Campheröl und Campherspiritus sowie von dessen Zubereitungen mit Menthol, Thymol und Validol ohne Destillation bestimmen. Nur bei Opodeldok extrahiert man den Campher und die ätherischen Öle mit Petroläther im Soxhletapparat und bestimmt den Campher wie oben gesagt nach Vertreibung des Petroläthers. W. Dehio.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Silbers in organischen Arzneimitteln und in der kolloiden Silbersalbe gibt G. Antoine[1]) an. Man erhitzt 0,1—0,3 *g* der getrockneten Substanz in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 3, bei Salben mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,38), bis die Entwicklung der Stickoxyde beendet ist und die Flüssigkeit schwarz erscheint. Dann läßt man bis zur Entfärbung eine Mischung von zwei Teilen Perchlorsäure (D 1,61) und einem Teil Salpetersäure zutropfen und kocht noch 1—2 Min. zur Lösung des Silberchlorids und zur Vertreibung der Salzsäure. Dann läßt man erkalten, setzt 20 *ccm* Wasser und 2 *ccm* gesättigte Eisenammoniakalaunlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung. Nach den Untersuchungen Antoines enthielten die meisten Salben zu wenig Silber und dieses war darin auch noch ungleichmäßig verteilt. W. Dehio.

Über die Baljetsche Farbreaktion der Digitaliskörper haben L. Lendle und W. Schmelzer[2]) Untersuchungen angestellt. Die Reaktion nach H. Baljet[3]) besteht darin, daß die Digitalisglucoside und verwandte Arten mit 1 Tropfen einer Mischung aus gleichen Teilen 1%iger alkoholischer Pikrinsäurelösung und 10%iger wäßriger Natronlauge eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung geben. Baljet hat die Reaktion zum lokalen Nachweis der Glucoside in frischen und getrockneten Blättern benutzt. Lendle und Schmelzer fanden, daß alle Genine der untersuchten Glucoside eine positive Baljetsche Farbreaktion gaben und daß diese Reaktion mit den Geninen stärker ausfiel als mit den zugehörigen Glucosiden. Nur mit Scillaren wurde keine Reaktion erhalten. Bei Versuchen mit Strophanthidin stellte sich heraus, daß die Zerstörung der ungesättigten Lactongruppe sowohl die Baljetsche Reaktion als auch die anderen Farbreaktionen zum Verschwinden brachte. Mithin dürfte diese Gruppe der Träger der Farbreaktionen sein. Der Nachweis von Glucosiden in kleinen Konzentrationen dürfte durch 0,1%ige Traubenzuckerlösung bei der Baljetschen Reaktion nicht gestört werden, da die Empfindlichkeit der Traubenzuckerreaktion und deren zeitlicher Verlauf nicht störend wirkt. W. Dehio.

Zur Prüfung von Arzneimitteln gibt L. Rosenthaler[4]) einige Hinweise; diese zeichnen sich dadurch aus, daß sie einfacher und sparsamer sind als die vom Schweizer AB 5 vorgeschriebenen Reaktionen. In

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] **21**, 457 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1750 (1935). — [2]) Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **177**, 622 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3409 (1935). — [3]) Pharm. Weekbl. **55**, 457 (1918); durch Chem. Zentrbl. **89**, II, 562 (1918). — [4]) Sci. pharmaceutica **6**, 109 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 807 (1936).

Citronensäure kann man Weinsäure und Zucker polarimetrisch oder mikroskopisch mit Thalliumacetat nachweisen. Der Nachweis von Phenol in Salicylsäure gelingt in einer Lösung von 0.2 *g* Salicylsäure in 5 *ccm* Ammoniak durch Zusatz von 0.05 *g* Ammoniumpersulfat und einigen Tropfen 0,1 n-Silbernitratlösung, wobei die Lösung grünlich oder braun wird. In Acetanilid erkennt man Antipyrin und Salipyrin durch Zusatz von Pikrinsäure, wobei sich gelbe Krystalle bilden, die unter dem Mikroskop leicht erkennbar sind. In Salipyrin (0,1 *g* in 10 *g* Wasser gelöst) weist man die Komponenten dadurch nach, daß die Lösung mit Eisenchloridlösung eine violette Farbe gibt, mit Salzsäure dagegen farblos bleibt und sich mit Natriumnitrit grün färbt. Zum Nachweis von Magnesium in Calciumcarbonat genügt 1 Tropfen des Reagenses nach Pahl zur Bildung von Einzelkrystallen im Verlaufe von 10 Min. In Lösungen von Coffein und Theophyllin, die man sich durch Auflösen von 0.05 *g* Substanz in 5 *g* Wasser unter Zusatz von 5 Tropfen Lauge herstellt, läßt sich Harnsäure durch die grüne Färbung erkennen, die sofort nach Zusatz von 1 Tropfen 0.1 n-Permanganatlösung eintritt. In einer heißen Lösung von 0.1 *g* Glucose in 5 *ccm* 18.5%iger Salzsäure erkennt man Rohrzucker an der mit Resorcin in 10 Sek. eintretenden Rotfärbung. Bei Quecksilbersalicylat kann man die Salicylsäure durch Behandlung mit Äther oder Petroläther entziehen und im Verdunstungsrückstand die Krystalle mikroskopisch erkennen. In Tamarindenmus läßt sich Weinstein mikroskopisch in Form von Bitartratkrystallen nachweisen, wenn man das Mus mit wenig Wasser erwärmt und in der Kälte Alkohol zusetzt oder es mit Ammoniak verreibt und nach einigen Minuten mit Eisessig ansäuert. Im Brechweinstein kann man Kalium in der Asche mit Silicowolframsäure oder Uranylacetat nachweisen. In Theobromin erkennt man das Coffein nach Behandlung mit Chloroform oder Wasser an den im Verdunstungsrückstand sich bildenden Nadeln und ebenso in Theophyllin das Coffein nach Behandlung des ersteren mit Petroläther. W. Dehio.

Zur Bestimmung der Seife in Arzneimitteln entfernt W. Stüwe[1]) Alkohol, Campher, Formaldehyd und die ätherischen Öle durch mehrmaliges Eindampfen der Substanz mit Glycerin. Bei Liquor Cresoli saponatus bestimmt man zuerst den Kresolgehalt nach K. Handke[2]) und dann zusammen das Kresol und die Fettsäuren und berechnet aus dem Gehalt der letzteren die Seife. Bei Sapo jalapinus schlägt Stüwe einen Zusatz von Chloralhydrat vor dem Ansäuern vor. W. Dehio.

Zur Gehaltsbestimmung von Phenol in mehreren offizinellen arzneilichen Präparaten geben Glenn L. Jenkins und M. F. Dunker[3]) nachfolgendes Verfahren an: Man verdünnt von der zu untersuchenden Probe eine etwa 0.04 *g* Phenol entsprechende Menge mit 30 *ccm* 0.1 n-Bromid-Bromat-Lösung nach W. F. Koppeschaar[4]), setzt 5 *ccm* Salzsäure hinzu, schüttelt 5—10 Min. und nach weiterer Zugabe von 5 *ccm* einer

[1]) Deutsche Apoth.-Ztg. **50**, 1545 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1051 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 381 (1938). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 840 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1263 (1936). — [4]) Diese Ztschrft. **15**, 243 (1876).

Kaliumjodidlösung (1:5) noch weitere 3—5 Min. Dann titriert man das Jod über Chloroform mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Nach diesem Verfahren kann man in Phenolglycerit des National Formulary VI und in phenolhaltiger Jodlösung des National Formulary VI das Phenol direkt bestimmen. In den Präparaten Campher-Phenol und in Phenolöl des National Formulary VI sowie in Phenolsalbe der U. S. P. gelingt die Bestimmung in den wäßrigen Auszügen. Jenkins und Dunker halten das für die Salbe der U. S. P. XI vom Subkomitee vorgeschlagene Verfahren für fehlerhaft wegen der Flüchtigkeit der in der Salbengrundlage enthaltenen Bestandteile. W. Dehio.

Eine einfache volumetrische Bestimmung des Allylsenföles in Spiritus Sinapis veröffentlichen H. Kaiser und E. Fürst[1]). Die Methode gestattet es wohl, die Bestimmung in 15—20 Min. durchzuführen, erfordert aber eine besondere Apparatur. Man benötigt dazu ein birnenförmiges Gefäß mit Seiten- und Bodentubus und einem in 0,02 *ccm* geteilten Meßrohr. In diesem Gefäß salzt man aus der Probe das Senföl durch Zugabe von 15 Teilen gesättigter Ammoniumsulfatlösung aus und bringt es mit Hilfe einer durch den Bodentubus gehenden Kugelbürette in das Meßrohr, wo man dann nur das Volumen abzulesen braucht. Allylmonothiourethan stört hier nicht, da es als krystallinischer Niederschlag ausgeschieden wird. W. Dehio.

Zur Untersuchung von Ichthyol gibt S. M. Bolotnikow[2]) sowohl Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels, des Sulfatschwefels und der Thiophenfraktion als auch zur allgemeinen Prüfung an. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels verrührt man 0,5 *g* Ichthyol in einem Tiegel mit 4 *g* Natriumcarbonat und 3 *ccm* Chloroform, setzt noch 1 *g* Kaliumnitrat hinzu und verascht. Man löst die Asche in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an und fällt den Schwefel wie üblich mit Bariumchlorid.

Zur Bestimmung des Sulfatschwefels versetzt man 2 *g* Ichthyol mit 100 *ccm* Wasser und 80 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung, füllt dann auf 200 *ccm* auf und filtriert. 100 *ccm* des Filtrats säuert man mit 1 *ccm* Salzsäure an und bestimmt darin den Schwefel.

Zur Bestimmung der Thiophenfraktion schüttelt man 5 *g* Ichthyol mit 30 *ccm* einer mit Kochsalz gesättigten 20%igen Schwefelsäure und zieht dann die Mischung mit 30 *ccm* Äther aus. Die ätherische Lösung wäscht man zuerst mit Kochsalzlösung, dann mit n-Natronlauge und hierauf wieder mit Kochsalzlösung. Schließlich zieht man den Ätherextrakt mit Petroläther aus und wägt ihn.

Von den Reaktionen zur allgemeinen Prüfung von Ichthyol gibt Bolotnikow folgende an: Erhitzt man 1 *g* Ichthyol mit 10 *ccm* Natronlauge, so entwickelt sich Ammoniak; 10 *ccm* einer wäßrigen Ichthyollösung (1:20) geben nach Zusatz von 2,5 *ccm* Bariumnitratlösung ein

[1]) Deutsche Apoth.-Ztg. **50**, 1734 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1263 (1936). — [2]) Pharm. Journ. (ukrain.) **8**, 21 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1264 (1936).

farbloses, neutrales Filtrat, welches, mit Eisenchloridlösung versetzt, eine schwach gelbe Färbung geben soll. Versetzt man 10 *ccm* der wäßrigen Ichthyollösung mit 2 *ccm* Salzsäure, so scheidet sich eine dunkle Harzmasse aus, während das Filtrat farblos ist. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Glycerins in galenischen und organtherapeutischen Zubereitungen läßt sich nach M. Fatome[1]) das von P. Fleury und Fatome[2]) ausgearbeitete Verfahren mit Perjodsäure gut anwenden. Dasselbe beruht auf der Einwirkung der Perjodsäure auf Glycerin nach der Reaktion: $C_3H_8O_3 + 2\,HJO_4 = 2\,CH_2O + HCOOH + 2\,HJO_3 + H_2O$. Bei diesem Verfahren entfernt man die störenden Zucker durch Fällung mit Bariumhydroxyd. Bei den genannten galenischen Präparaten setzt man zu einer Verdünnung, die 0,2 *ccm* Fluidextrakt oder 1—2 *ccm* Organextrakt enthält, 1,3 *g* Bariumhydroxyd hinzu und stellt die Flüssigkeit auf 15 Min. in den Eisschrank. Vor Zusatz des Bariumhydroxyds muß man die Flüssigkeit sorgfältig mit 0,1 n-Natronlauge neutralisieren, auch ist der natürliche Glyceringehalt solcher Flüssigkeiten, die Wein enthalten, zu berücksichtigen.

Bei reinem, aber wasserhaltigem Glycerin sowie bei glycerinhaltiger Bromoformlösung und bei der nach dem französischen Codex hergestellten 1%igen Digitalinlösung kann der Zusatz von Bariumhydroxyd fortfallen. W. Dehio.

Zur Prüfung von Zinkkautschukpflastern auf ihre hautreizende Wirkung gibt O. Schmatolla[3]) eine annähernde Prüfung an. Man stellt sich eine Mischung von 0,5 *ccm* Wasser, 2 *ccm* 90%igem Alkohol, 8 *ccm* Benzin oder Benzol und 10 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung her und neutralisiert diese mit gesättigtem Kalkwasser bis zu einem auf $^1/_2$ Min. bestehenbleibenden schwachen Rot. In diese Mischung wirft man 36 *qcm* des Pflasters nach Entfernen der Beleggaze, verteilt es durch kräftiges Schütteln und titriert mit dem Kalkwasser wie vorher gesagt. Ein reizloses Pflaster soll dabei nicht mehr als 3 *ccm* Kalkwasser verbrauchen. W. Dehio.

Die Prüfung des Strontiumbromids nach dem belgischen Arzneibuch hat A. Bernard[4]) nachgeprüft. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Ein Strontiumbromid mit 6 Mol. Wasser ist bei 15° in etwa 0,5 Teilen Wasser und in etwa 2 Teilen 94—95%igem Alkohol löslich und unlöslich in Äther. Außerdem schlägt Bernard vor, noch eine Prüfung auf Jod und Bromat in das Arzneibuch aufzunehmen, sowie die Probe auf Barium dadurch empfindlicher zu gestalten, daß an Stelle von konz. Essigsäure eine solche von 6% vorgeschrieben wird. Die vorgeschriebene Temperatur von 130° reicht zur Wasserbestimmung nicht aus; hierfür schlägt Bernard das Erhitzen im doppelten Tiegel nach F. P. Treadwell[5]) vor. W. Dehio.

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] **23**, 23 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4035 (1936). — [2]) Journ. Pharm. Chim. [8] **21**, 247 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3696 (1935). — [3]) Pharm. Ztg. **80**, 1344 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4595 (1936). — [4]) Journ. Pharm. Belg. **18**, 199 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4760 (1936). — [5]) Lehrbuch der analytischen Chemie, 9. Aufl., II, S. 24 (1921).

Zur Gehaltsbestimmung der Ferrocarbonat-Pillenmasse geben J. C. Krantz jun. und C. J. Carr[1]) an, daß die vom U. S. P. XI Revision Committee übernommene Methode zu hohe Werte gibt. Eine genauere Methode stellt nachfolgendes Verfahren dar: Man löst 1 *g* Masse in 15 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, 10 *ccm* 10%iger Phosphorsäure und 100 *ccm* Wasser und titriert sofort mit 0,1 n-Cerisulfatlösung; man benutzt als Indikator eine 0,2%ige Lösung von Diphenylamin in 10%iger Schwefelsäure. 1 *ccm* der 0,1 n-Cerisulfatlösung entspricht dabei 0,01159 *g* Ferrocarbonat. W. Dehio.

Zur Gehaltsbestimmung von Nitroglycerintabletten werden von W. Smith[2]) sowie auch von H. O. Meek[3]) zwei colorimetrische Bestimmungsverfahren vorgeschlagen; in beiden Arbeiten werden auch verschiedene andere Verfahren kritisch besprochen.

Smith schlägt ein einfaches Verfahren vor, welches auch keine besonderen Reagenzien erfordert. Nach seinem Vorschlage löst man 5 Tabletten in einem Destillierkolben in 25 *ccm* einer gesättigten Natriumsulfatlösung und 75 *ccm* Wasser und setzt soviel n-Schwefelsäure (etwa 0,3 *ccm*) hinzu, daß die Flüssigkeit gerade sauer ist. In die Vorlage gibt man 10 *ccm* 0,1 n-Lauge und taucht den Kühler gerade in die Lauge ein. Dann destilliert man die gesamte Flüssigkeit über, bis ein trockner Rückstand verbleibt, spült den Kühler nach und bringt das Destillat zur Trockne. Zu diesem Trockenrückstand setzt man 2 *ccm* Wasser, 0,3 *g* reduziertes Eisen und 2 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% hinzu, läßt 10 Min. stehen, kocht 2 Min., bringt alles in einen Apparat für Wasserdampfdestillation und alkalisiert mit 4 *ccm* gesättigter Lauge. Das Ammoniak destilliert man mit Wasserdampf in vorgelegte 10 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, bis das Destillat 500 *ccm* beträgt, und colorimetriert 100 *ccm* desselben mit Neßlers Reagens gegen 100 *ccm* einer 0,1 *mg* N enthaltenden Ammoniumchloridlösung.

Nach der Arbeitsvorschrift von H. O. Meek schüttelt man soviel der gepulverten Tabletten als einer ~ 0,1 *mg* enthaltenden Menge Nitroglycerin entspricht 1 Stde. mit 5 *ccm* Eisessig, filtriert und setzt sofort zu 1 *ccm* des Filtrats 2 *ccm* einer 1%igen Phenoldisulfonsäurelösung hinzu. Nach 5 Min. verdünnt man die Lösung mit 8 *ccm* Wasser, macht sie mit Ammoniak eben alkalisch, füllt sie bei genau 20° auf 20 *ccm* auf und colorimetriert sie erstens gegen eine Mischung einer 1%igen Nitroglycerinlösung mit 50 *ccm* Eisessig, von der man 1 *ccm* mit der Phenoldisulfonsäurelösung mischt und weiter wie oben behandelt. Als zweite Lösung dient eine solche, die erhalten wird durch Eintrocknen von 1 *ccm* einer 0,225%igen Silbernitratlösung (26,3 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung mit Wasser zu 1 *l*). Versetzen des Rückstandes mit der Phenoldisulfonsäurelösung und weitere Behandlung wie oben. W. Dehio.

---

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **24**, 948 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2772 (1936). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **8**, 370 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3174 (1936). — [3]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **8**, 375 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3175 (1936).

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Zum toxikologischen Nachweis von Barbitursäurederivaten, und zwar besonders in Harn und Magensaft, empfiehlt H. Kaiser[1]) die Perforation der Flüssigkeit mit einem Gemisch von Äther und 30% Petroläther. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen geschieht am sichersten mit Hilfe der Mikrosublimation im Vakuum.

Wenn im Urin keine Barbitursäurederivate nachzuweisen sind, so sollen sie nach C. Strzyzowski[2]) vorwiegend in Nieren und Leber zu finden sein, von welchen Organen man aber mindestens 1 *kg* verarbeiten muß. Zur Reinigung der erhaltenen Krystalle empfiehlt Strzyzowski nachfolgendes Verfahren: Man löst sie in 6—10 *ccm* siedendem Wasser, alkalisiert die Lösung schwach mit wenig 20%iger Natronlauge, läßt erkalten, filtriert und schüttelt das Filtrat dreimal mit je 12—24 *ccm* Äther aus. Die wäßrige, alkalische Lösung der Barbitursäurederivate versetzt man mit einigen Zentigramm Tierkohle, läßt 12 Stdn. stehen, filtriert und säuert die entfärbte Lösung mit Salzsäure an. Darauf schüttelt man mehrmals mit 10—20 *ccm* Äther aus und läßt die ätherische Lösung auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Mit dem Rückstand führt man dann ebenfalls die Sublimation im Vakuum aus; aus der Krystallform des Sublimats sowie durch Bestimmung des Schmelzpunktes kann man die Identifizierung der gefundenen Verbindung ausführen. Außerdem werden in der Arbeit noch Reaktionen zum mikrokrystallographischen Nachweis mit Hilfe von Silberverbindungen und Farbreaktionen mit Kupfer angegeben.

Zum Nachweis von Schlafmitteln, besonders im Liquor und Blut, benutzen R. Fischer und O. Reisch[3]) den gewöhnlichen Gang der Ätherextraktion und der nachfolgenden Mikrosublimation des Rückstandes der ätherischen Lösung. Zur Identifizierung benutzen sie die Sublimationstemperatur, die Krystallform, die Feststellung der krystall-optischen Konstanten und des Schmelzpunktes. Fischer und Reisch haben für Veronal, Luminal und Pernocton die Zeiten ermittelt, innerhalb deren diese Schlafmittel in Blut und Liquor übergehen. Auch therapeutische Dosen von Medinal, Dial und Evipan konnten auf diese Weise nachgewiesen werden. W. Dehio.

Zum chemisch-toxikologischen Nachweis von Phenol in Nahrungsmitteln alkalisiert C. Gerin[4]) die zerkleinerte Probe schwach mit Natronlauge, saugt ab und schüttelt das Filtrat mit Petroläther aus. Dann säuert er die rückständige wäßrige Lösung mit Salzsäure an und schüttelt mehrmals mit Äther aus, filtriert die ätherische Lösung und läßt sie freiwillig verdunsten. Im Verdunstungsrückstand kann man dann das Phenol wie üblich nachweisen oder quantitativ bestimmen. W. Dehio.

[1]) Süddeutsche Apotheker-Ztg. **71**, 518; **72**, 57 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 747 (1932). — [2]) Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. **13**, 49 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3627 (1934). — [3]) Ztschrift. f. ges. exp. Med. **95**, 739 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1223 (1935). — [4]) Bull. chim. farm. **74**, 465 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3804 (1935).

Zum chemisch-toxikologischen Nachweis des Physostigmins bemerkt I. Malandrucco[1]), daß hier das Reagens von M. Mokragnatz (1 *g* Benzidin gelöst in 10 *ccm* Eisessig + 30 *ccm* Wasser), welches sonst auch in Gegenwart anderer Alkaloide oder Glucoside mit Physostigmin eine schön rotviolette Färbung gibt, nicht angewendet werden kann, da das Physostigmin im Organismus verändert wird. Zur Ausführung der Reaktion nach Mokragnatz mischt man wenig Alkaloidlösung mit 2 Tropfen des Reagenses und 1 Tropfen Perhydrol. W. Dehio.

Zur Identifizierung und Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol (Martiusgelb), Dinitro-α-naphtholsulfosäure (Martiusgelb S) und Dinitro-α-phenol hat H. Casier[2]) genauere Untersuchungen angestellt. Durch Reduktion der Nitroverbindung zu Aminonitroderivaten, nachfolgende Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol, wie sie von E. Derrien vorgeschlagen wird, ist eine Unterscheidung der drei Verbindungen in wäßriger Lösung möglich; auch lassen sie sich in Form ihrer Aminonitroderivate infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Äther und Petroläther trennen. Im Organismus zerfällt das giftige Dinitro-α-naphthol in drei Abbauprodukte, von denen sich zwei im Urin finden, und zwar entsteht ein in Äther und Petroläther lösliches und ein in Äther lösliches, in Petroläther aber unlösliches Produkt. Das dritte Abbauprodukt findet sich in der Leber und ist in Äther und Petroläther unlöslich. Die ungiftige Naphtholsulfosäure zerfällt im Organismus in zwei Farbstoffe, von denen der eine in Äther und Petroläther unlöslich, der andere aber in Äther löslich ist. Die beiden Verbindungen Dinitro-α-naphthol und Disulfosäure kann man im Ätherextrakt des Urins spektroskopisch sehr gut voneinander unterscheiden, während die Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol und Dinitro-α-phenol nach der spektrophotometrischen, photoelektrischen Methode von R. Fonteyne und P. De Smet[3]) gelingt. W. Dehio.

Zum Vorkommen von schwefliger Säure und Formaldehyd in Leichenteilen. W. Specht[4]) hat nachgewiesen, daß positive Befunde dieser beiden Substanzen nicht ohne weiteres auf Vergiftungen zurückzuführen sind. Specht konnte experimentell beweisen, daß die schweflige Säure aus unterschwefligsauren Verbindungen, die von Bakterien aus dem Cystein und Cystin gebildet werden, stammen kann. Aus den Kohlenhydraten kann ebenfalls durch Zersetzung Formaldehyd gebildet werden, der sich dann mit der schwefligen Säure zu formaldehydschwefliger Säure verbindet. Diese letztere konnte in Lebern nachgewiesen werden. Daher ist bei der Untersuchung von Organteilen, und zwar besonders von der Leber, darauf zu achten, daß geringe Mengen dieses Stoffes auf natürlichem Wege entstehen können und daß daher nicht immer auf eine Vergiftung mit Präparaten, die diesen Komplex enthalten oder abspalten können, zu schließen ist. W. Dehio.

[1]) Biochim. Terap. sperim. **18**, 242 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3020 (1935). — [2]) Arch. intern. Pharmacodynamie Thérap. **50**, 157 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4950 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 436 (1935). — [4]) Deutsche Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **26**, 341 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3551 (1936).

Zur quantitativen Bestimmung des Bleis.

Von

O. Brunck.

[Eingegangen am 29. Juni 1938.]

Die uns zur Verfügung stehenden Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Bleis zeichnen sich keineswegs durch besondere Einfachheit und Genauigkeit aus. Sie sind alle mit gewissen Fehlerquellen behaftet, und es gehört ein reichliches Maß persönlicher praktischer Erfahrung dazu, um die sich daraus ergebenden Fehler auf ein Minimum zu reduzieren. Wer längere Zeit das Unterrichtspraktikum in analytischer Chemie geleitet hat, wird die Erfahrung gemacht haben, daß bei der Untersuchung bleihaltiger Erze, Legierungen und Hüttenprodukte die von den Praktikanten für das Blei gefundenen Werte meist viel stärker von dem wahren Gehalt abweichen als bei den anderen Metallen, auch wenn eine genaue Vorschrift gegeben war.

Es gilt dies besonders von der in der Praxis am meisten benutzten Bestimmung des Bleis als Sulfat. Die Ursache ist darin zu suchen, daß das in Wasser ziemlich beträchtlich lösliche Bleisulfat auch in verdünnter Schwefelsäure nicht ganz unlöslich ist, selbst bei Zusatz von Alkohol. Am einfachsten sind die Verhältnisse, wenn eine neutrale Bleisalzlösung vorliegt bzw. wenn man freie Säuren durch Abdampfen entfernt hat. Die nicht zu verdünnte Lösung fällt man heiß mit einem möglichst geringen Überschuß verdünnter Schwefelsäure, gibt nach dem Erkalten das halbe Volumen Alkohol hinzu und läßt mindestens 4 Stdn. stehen, bevor man filtriert. Der Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. In den meisten Fällen ist dieses Verfahren aber nicht zulässig, besonders wenn mit der Bestimmung des Bleis seine Trennung von anderen Metallen verbunden werden soll. Man führt dann das Blei durch Eindampfen der meist salpetersauren Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure und Erhitzen des Rückstandes bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe in das Sulfat über, worauf man nach dem Erkalten so viel Wasser oder verdünnte Schwefelsäure zusetzt, daß der Gehalt an freier Säure etwa 5—10% beträgt. Um sicher zu sein, daß alle Salpeter- oder Salzsäure entfernt ist, empfiehlt es sich, zum Abdampfrückstand etwas Wasser zuzusetzen und ein zweites Mal abzurauchen, bevor man verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht

mit 5%iger Schwefelsäure aus, die schließlich mit verdünntem Alkohol verdrängt wird.

Diese in der Praxis viel benutzte Methode ist nicht ganz exakt, liefert indessen Resultate von genügender Genauigkeit, wenn man das Volumen der Flüssigkeit wie auch der Waschflüssigkeit nach Möglichkeit beschränkt. Sie hat aber den großen Vorzug, daß sie die gleichzeitige Trennung von den das Blei meist begleitenden Metallen Kupfer und Zink wie auch von den übrigen zweiwertigen Schwermetallen gestattet.

Häufig wird das Blei im Laufe der Analyse als Sulfid erhalten, das dann auf trocknem oder nassem Weg in das Sulfat umgewandelt wird. Die Oxydation auf trocknem Weg, die meist nur bei größeren Mengen des Niederschlags angewendet wird, bewirkt man durch vorsichtiges Abrösten mit ganz kleiner Flamme im schräg gelegten offenen Porzellantiegel, bis der Inhalt ganz weiß geworden ist. Das dabei stets in kleinen Mengen gebildete Oxyd wird in Bleisulfat verwandelt, indem man die Masse mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet, vorsichtig abraucht und schwach glüht. Zur Oxydation auf nassem Weg eignet sich Brom besser als die meist benutzte Salpetersäure. Der getrocknete Sulfidniederschlag wird samt Filterasche in einem kleinen Bechergläschen mit Wasser übergossen, worauf man wenige Kubikzentimeter Brom zufügt und das mit Uhrglas bedeckte Gefäß einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Die Hauptmenge des Sulfids geht dabei in Lösung. Durch gelindes Erwärmen beendigt man die Oxydation, verjagt durch stärkeres Erhitzen das überschüssige Brom und bestimmt das Blei als Sulfat.

Die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Phosphat oder Chromat wird wenig angewendet und hat keine große praktische Bedeutung erlangt. Die sonst bei der Metallanalyse so wichtige und bequeme Bestimmung durch Elektrolyse kann beim Blei nur eine beschränkte Anwendung finden. Die kathodische Bestimmung des Bleis kommt praktisch überhaupt nicht in Frage und auch die anodische als Bleidioxyd leidet an verschiedenen Mängeln. Zur Bestimmung von Blei allein wird sie kaum angewendet, mit Vorteil jedoch zur gleichzeitigen Bestimmung kleiner Mengen von Blei neben größeren von Kupfer, ein Fall, der in der hüttenmännischen Praxis recht häufig ist. Bei Gegenwart von Kupfer, das hier als Depolarisator dient, scheidet sich aus salpetersaurer Lösung das Blei besonders gut und festhaftend als Dioxydhydrat auf der Anode aus. Als solche kann man die gebräuchliche schraubenförmig gewundene Drahtanode verwenden, falls die Bleimenge 0,02 *g* nicht überschreitet. Bildet man jedoch den schraubenförmigen Teil der Anode als Band von etwa 3 *mm* Breite aus und platiniert dieses, so kann man die 0,05 *g* Blei entsprechende Menge Dioxydhydrat festhaftend darauf niederschlagen. Als Kathode dient eine Winklersche Drahtnetzkathode. Meist wird eine

Säurekonzentration von 10—15% Salpetersäure vorgeschrieben, wobei aber ein Teil des Kupfers in Lösung bleibt, der nachträglich nach Verdünnung des Elektrolyten gefällt werden muß. Elektrolysiert man aber bei Zimmertemperatur, so genügt eine Konzentration von 3—4% Salpetersäure, bei der alles Kupfer abgeschieden wird. Am einfachsten schließt man die Elektroden mit einer Bleisammlerzelle kurz und läßt die Elektrolyse über Nacht gehen. Das dunkelbraune Bleidioxydhydrat kann auch bei höherer Temperatur nicht entwässert werden, weshalb man es am besten durch Erhitzen über freier Flamme in gelbes Bleioxyd überführt.

In sehr einfacher und genauer Weise läßt Blei sich als Sulfid bestimmen. Leitet man Schwefelwasserstoff in die kalte oder heiße schwach salzsaure Lösung, so fällt alles Blei in Form eines schwarzen, amorphen Niederschlags, der zur Bildung brauner kolloidaler Lösungen neigt und sich in der Kälte wie in der Wärme leicht oxydiert. Seine Zusammensetzung ist nie formelgerecht. Auch nach sorgfältigem Auswaschen enthält er stets Chlor. Mitunter erhält man einen braunroten Niederschlag von Chlorosulfiden wechselnder Zusammensetzung, der manchmal eine merkwürdige Beständigkeit gegen überschüssigen Schwefelwasserstoff zeigt, meist aber hierdurch in den schwarzen Niederschlag übergeführt wird, der aber auch bei längerem Einleiten des Gases stets chlorhaltig bleibt. Außerdem hat dieses amorphe Bleisulfid auch noch die Neigung, andere, aus salzsaurer Lösung nicht fällbare Metallsulfide, insbesondere Zinksulfid, „mitzureißen". Das so erhaltene Bleisulfid eignet sich daher in keiner Weise als Wägeform für Blei.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man in eine Lösung von Bleinitrat in überschüssiger Salpetersäure, deren Menge bis zu 3% betragen kann, bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff einleitet. Es bildet sich ein blaugrauer, schwerer Niederschlag, der sich rasch absetzt und mit Wasser leicht auswaschen läßt. Er besteht aus mikrokrystallinen Würfeln und gleicht nach dem Trocknen vollkommen gepulvertem Bleiglanz. Er enthält weder freien Schwefel noch basisches Sulfid, und seine Zusammensetzung entspricht genau der Formel PbS. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlags bleibt auch beim Erhitzen auf 150° konstant.

Die Bestimmung des Bleis gestaltet sich demnach höchst einfach. Man löst die bleihaltige Substanz in etwa 10 *ccm* Salpetersäure (D 1.18), erhitzt, bis alle salpetrige Säure ausgetrieben ist, verdünnt auf 150 bis 200 *ccm* und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Die Fällung ist meist nach $^1/_2$ Stde. vollständig. Den Niederschlag sammelt man auf einem gewogenen Schottschen Glasfiltriertiegel 1 G 4 und wäscht mit kaltem Wasser aus. Filtrieren und Auswaschen beanspruchen kaum $^1/_4$ Stde. Zeit. Man trocknet $^1/_2$ Stde. bei 110—120°.

Zu nachstehenden Beleganalysen wurde Blei von Kahlbaum verwendet, dem ein sehr hoher Grad von Reinheit zukommt.

Tabelle I.

Angewendete Pb-Menge	Ausgewogene PbS-Menge	Gefundene Pb-Menge	Differenz
g	*g*	*g*	*g*
0,0981	0,1130	0,0979	− 0,0002
0,1398	0,1615	0,1398	± 0
0,1869	0,2158	0,1869	± 0
0,2428	0,2800	0,2430	+ 0,0002
0,2782	0,3212	0,2782	± 0

Da das krystalline Bleisulfid im Gegensatz zum amorphen keine Neigung zeigt, andere in der Lösung enthaltene Metalle zu adsorbieren, wurde versucht, ob unter den angegebenen Bedingungen das Blei sich von dem es so häufig begleitenden Zink in einer Operation trennen läßt. Es gelingt dies tatsächlich unter der Voraussetzung, daß bei einer Säurekonzentration von etwa 3% die Menge des Zinks 0,2 *g* in 100 *ccm* Flüssigkeit nicht überschreitet, was sich ja bei größeren Mengen Zink durch Verdünnen der Lösung leicht erreichen läßt. Wir beobachten hier die gleiche Erscheinung wie bei der Scheidung anderer sich in der Natur häufig begleitender und schwer zu trennender Metalle, nämlich, daß zur glatten Trennung in einer Operation die Konzentration des in Lösung bleibenden Metalles ein bestimmtes Maß nicht überschreiten darf, wie ich dies z. B. für die Trennung des Calciums von Magnesium durch Fällen mit Ammoniumoxalat gezeigt habe[1]).

Das in nachstehenden Versuchen verwendete Zink war durch doppelte Elektrolyse gereinigtes Tainton-Zink mit einem Zinkgehalt von 99,99%.

Tabelle II.

Angewendete Pb-Menge	Angewendete Zn-Menge	Ausgewogene PbS-Menge	Gefundene Pb-Menge	Differenz
g	*g*	*g*	*g*	*g*
0,1442	0,30	0,1669	0,1445	+ 0,0003
0,1714	0,30	0,1982	0,1716	+ 0,0002
0,2379	0,30	0,2748	0,2380	+ 0,0001
0,3001	0,30	0,3466	0,3004	+ 0,0003
0,2060	0,40	0,2382	0,2063	+ 0,0003
0,1132	0,60	0,1304	0,1129	− 0,0003
0,1254	0,60	0,1453	0,1258	+ 0,0004

[1]) Diese Ztschrft. **94**, 81 (1913).

Versuche, ob auch das Cadmium sich unter ähnlichen Verhältnissen als Sulfid bestimmen und von Zink trennen lasse, lieferten ein negatives Ergebnis. Zwar läßt es sich noch aus erheblich stärker salpetersaurer Lösung vollständig durch Schwefelwasserstoff fällen: doch enthält der Niederschlag stets basisches Sulfid, besitzt daher keine formelgerechte Zusammensetzung und ist bei Gegenwart von Zink stets zinkhaltig. Die Ursache ist darin zu suchen, daß er, wie die röntgenographische Untersuchung ergab, keine rein krystalline Struktur besitzt, sondern aus einem Gemenge von krystallinem neben viel amorphem Cadmiumsulfid besteht.

Freiberg, Juni 1938.

Quantitative Bestimmung kleiner[1]) Nickelmengen neben großen Mengen von Eisen.

(Ein Beitrag zur quantitativen Spurenbestimmung.)

Von

Erich Reichel und Ludwig Stuzin.

Lehrkanzel für Hüttenchemie und Technische Elektrochemie an der Montanistischen Hochschule zu Leoben.

[Eingegangen am 30. Mai 1938.]

Während die quantitative Bestimmung des Nickels in reinen Lösungen oder in Lösungen, in denen das Verhältnis des Nickels zu den Begleitelementen nicht extrem klein wird, leicht auszuführen ist, treten Schwierigkeiten auf, wenn es sich um die Erfassung kleiner Nickelmengen neben großen Eisenmengen handelt. Hier sei gleich erwähnt, daß die Ausfällung von kleinen Nickelmengen durch die notwendige Anwesenheit größerer Mengen von Weinsäure bei relativ großem Fällungsvolumen stark verzögert wird. Dies ist z. B. der Fall bei der Bestimmung der in Eisenerzen und Pyriten manchmal vorkommenden minimalen Nickelmengen. Der Ausarbeitung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Nickelbestimmungsmethode lagen folgende Absichten zugrunde: Es sollte eine Methode gefunden werden, die einerseits relativ kleine Nickelmengen neben großen Mengen von Eisen mit beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen gestattet, andererseits aber zu ihrer Durchführung nur bescheidene Mittel benötigt. Weiterhin sollte der Arbeits- und Zeitaufwand ein möglichst geringer sein, um z. B. auch die Durchführung von Serienanalysen nach dieser Methode zu ermöglichen. Die Methode sollte also fähig sein, der quantitativen Röntgenbestimmung, die wie bekannt, umfangreiche und kostspielige Apparate erfordert, ebenbürtig an die Seite zu treten.

[1]) Die Methode gestattet die quantitative Bestimmung von Nickelgehalten der Größe 10^{-4} bis $3 \cdot 10^{-5}$ g bei 1 g Einwage.

Geschichtliches.

Eine der ältesten Methoden zur Trennung des dreiwertigen Eisens, Chroms, Aluminiums von Nickel, Kobalt und Zink ist die Bariumcarbonatmethode. Sie beruht auf der Fällbarkeit der dreiwertigen Metalle durch Bariumcarbonat. Bei Gegenwart von Nickel neben viel Eisen enthält jedoch der durch Bariumcarbonat erhaltene Niederschlag stets Spuren von Nickel. Die Trennung ist also nicht exakt. Eine andere Möglichkeit der Trennung des Nickels vom Eisen ist die Abscheidung des Eisens nach dem Acetatverfahren. Bei diesem Verfahren wird das Eisen als basisches Acetat abgeschieden, während das Nickel in Lösung bleibt. Beim Arbeiten nach einer von W. Funk[1]) gegebenen Vorschrift sollen Mangan, Kobalt, Nickel, Zink vollständig in Lösung bleiben, doch bleibt leicht etwas Eisen ungefällt[2]). A. Classen[3]) empfiehlt zur Trennung des Eisens vom Nickel ein Verfahren, das sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Metalle gegen neutrales Kaliumoxalat und Essigsäure gründet. Nickellösungen werden durch neutrales Kaliumoxalat und Essigsäure gefällt, während Ferrisalzlösungen vollkommen unverändert bleiben. Nach J. W. Rothe[4]) läßt sich Eisen vom Nickel in salzsaurer Lösung durch Extraktion mit Äther trennen. Nach F. N. Speller[5]) ist diese Trennung exakt. C. Zimmermann[6]) versetzt eine Lösung, die Ferri- und Nickelsalz enthält, mit Ammoniumrhodanid im Überschuß, wobei die rote Farbe des Eisenrhodanids auftritt. Hierauf fügt er tropfenweise eine Lösung von Natriumbicarbonat zu, bis die rote Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist. Es wird dadurch alles Eisen als vollkommen nickelfreies Eisenhydroxyd gefällt. J. B. Mackintosh[7]) bringt zur Trennung des Nickels vom Eisen ein Verfahren in Vorschlag, das auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Sulfide gegen verdünnte Salzsäure beruht. Er behandelt die Sulfide mit verdünnter Salzsäure, wobei er einen Rückstand erhält, der nahezu alles Nickel und nur Spuren von Eisen enthält. E. H. v. Baumhauer[8]) hat mehrere Methoden zur Trennung des Eisens vom Nickel einer genauen Prüfung unterzogen und kommt zu dem Ergebnis, daß sich die wiederholte Fällung des Eisens mit Ammoniak aus salmiakhaltiger Lösung am meisten empfiehlt.

Eine wesentliche Bereicherung erfuhr die analytische Chemie des Nickels durch Einführung des Dimethylglyoxims als Fällungsreagens. O. Brunck[9]) benutzt dieses neue Reagens nicht nur zur Fällung und

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 181 (1906). — [2]) Vgl. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 72 (1929). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **16**, 471 (1877). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 809 (1901). — [5]) Chem. News **83**, 124 (1901). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **20**, 414 (1881). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **27**, 508 (1888). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **10**, 217 (1871). — [9]) Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 1844 (1907); vgl. diese Ztschrft. **47**, 163 (1908).

Bestimmung des Nickels, sondern auch zur Trennung des Nickels von Eisen und anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleiner Nickelmengen wird von F. W. Atack[1]) Benzildioxim vorgeschlagen. H. Grossmann und B. Schück[2]) verwenden zur quantitativen Bestimmung des Nickels Dicyandiamidinsulfat. Nach diesem Verfahren ist auch eine Trennung des Nickels vom Eisen möglich. Ist wenig Nickel neben viel Eisen vorhanden, so läßt man zwecks quantitativer Abscheidung des Nickels die gefällte Probe längere Zeit stehen.

Die angeführten Methoden können in zwei Gruppen eingeteilt werden, und zwar:

A. in solche, welche das Nickel auf irgendeinem Wege zur Abscheidung bringen, wobei man das Eisen bzw. die übrigen Begleitelemente in Lösung behält und

B. in solche, die das Eisen bzw. die Begleitelemente zuerst abscheiden und das Nickel im Filtrat bestimmen.

Diese beiden Gruppen von Methoden erscheinen von vornherein für die Bestimmung von Spuren (im vorliegenden Falle Nickel) nicht gleich gut geeignet zu sein. Bei der vorausgehenden Abscheidung der Begleitelemente muß stets mit einer, wenn auch geringen, adsorptiven Mitfällung des in Lösung verbliebenen Elementes gerechnet werden. Dieser Umstand spielt oft so lange keine merkliche Rolle, als das Verhältnis der Begleitelemente zu dem abzutrennenden Element kein extrem großes ist. Bei der Bestimmung von Spuren liegen aber, quantitativ betrachtet, wesentlich andere Verhältnisse vor. In diesem Fall kommen verhältnismäßig große Substanzmengen der Begleiter in Form von Niederschlägen relativ großer Oberflächenentwicklung zur Abscheidung, die immerhin einen merklichen Anteil der in Lösung verbliebenen Spur adsorptiv mitreißen können. Zur Gruppe A gehören die erwähnten Methoden von Classen, Brunck, Atack, Grossmann und Schück. Die Methoden von Rothe und von Mackintosh stellen je einen besonderen Typus dar. Die restlichen Methoden gehören zur Gruppe B und scheiden aus den vorhin erwähnten Gründen als weniger geeignet von einer Verwendung aus. Nun sind aber aus der Literatur über die Methoden der genannten sechs Autoren nicht genügend Unterlagen zu entnehmen, um die Verwendbarkeit dieser Methoden für die Bestimmung von Nickelspuren mit Sicherheit beurteilen zu können. Die in den erwähnten Arbeiten mitgeteilten Fehler sind nämlich gleich oder größer als die Nickelmengen, die zu bestimmen die vorliegende Untersuchung sich zur Aufgabe gemacht hat.

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **53**, 620 (1914). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **47**, 168 (1908).

Eine Ausnahme davon machen die Angaben von Atack, der die Fehler seiner Methode mit 0,01—0,05 *mg* Nickel angibt. Auch diese Fehler sind natürlich für die Spurenbestimmung noch erheblich zu groß. Es war aber leicht abzusehen, daß die Verwendung der nickelspezifischen Fällungsreagenzien Dimethylglyoxim und α-Benzildioxim, die bekanntlich sehr schwer lösliche Nickelverbindungen geben, bei der auszuarbeitenden Methode eine große Rolle spielen werden.

Theoretisches.

Das Mitfallen kleiner Substanzmengen bei Niederschlagsbildung anderer chemischer Zusammensetzung ist eine Erscheinung, die in der analytischen Praxis sehr häufig eintritt. Die Bezeichnung „Mitreißen" oder „induziertes Fällen" für diese abnormale Niederschlagsbildung ist nur ein Sammelname für verschiedene Vorgänge wie Adsorption, Mischkrystallbildung und Bildung anderer chemischer Verbindungen, die sich aus einer Nebenreaktion erklären. Oft ist es gar nicht möglich, derartige Vorgänge streng auseinander zu halten; vielfach verlaufen sie nebeneinander und sind, da sie in sehr hohem Maße von Einzelheiten der Fällung abhängen, schlecht reproduzierbar und eingehenden Untersuchungen schwer zugänglich. Das Mitfallen kleiner Substanzmengen mit Niederschlägen ist eine häufige Ursache für Fehlerquellen bei analytischen Bestimmungsmethoden, und man ist nicht immer in der Lage, über das Mitreißen Voraussagen zu machen; lediglich die Wirkung ist zu erkennen.

Ein Musterbeispiel für eine Mitfällung bietet das Verbindungspaar Bariumsulfat-Calciumsulfat. Bekanntlich wird aus genügend verdünnter Lösung das Calcium durch Schwefelsäure nicht gefällt. Werden aber Bariumsalze bei Gegenwart von Calciumsalzen mit Schwefelsäure gefällt, so ist der Bariumsulfatniederschlag stets calciumhaltig, auch wenn nur geringe Calciummengen zugegen waren. Das Calciumsulfat ist aus dem Niederschlag durch anhaltendes Waschen mit Wasser nicht zu entfernen. Fällt man Schwefelsäure mit Bariumchlorid bei Gegenwart von Ferri- oder Kobaltsalzen, so ist der entstehende Bariumsulfatniederschlag stark eisen- bzw. kobalthaltig, was schon an der Farbe des Niederschlages zu erkennen ist. Das Eisen ist hierbei so fest gebunden, daß es auch durch langes Behandeln mit konz. Salzsäure in der Hitze nicht zu entfernen ist. Die Fähigkeit des durch Fällung erzeugten Bariumsulfates, zahlreiche Lösungsgenossen mitzureißen, ist bekannt und bei der Sulfat- und Bariumbestimmung zu beachten.

Viele Beispiele für das Mitfallen kleiner Substanzmengen mit Niederschlägen finden wir bei den Sulfiden. Da sulfidische Abscheidungen bei analytischen Trennungen häufig verwendet werden, so ist die Kenntnis von Fehlerquellen, die durch das Mitreißen kleiner Substanzmengen

anderer Elemente entstehen können, von Bedeutung. So kann Kupfersulfid bei Gegenwart von Cadmium dieses in stark saurer Lösung mitreißen[1]). Nach Untersuchungen von W. Böttger[2]) kann Quecksilbersulfid trotz Anwesenheit von viel Säure Kupfer- und Cadmiumsulfid mitreißen und Eisensulfid kann noch in 3 n-salzsaurer Lösung ausfallen, wenn Kupfersulfid entsteht. W. Funk[3]) berichtet, daß Zinksulfid, das aus stark essigsaurer Lösung gefällt wird, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisen zum teilweisen Mitfallen veranlaßt, obwohl die genannten Elemente für sich allein in stark essigsaurer Lösung nicht sulfidisch gefällt werden. Interessant ist auch das Verhalten gemeinsam gefällter Sulfide gegen Lösungsmittel. Mangansulfid ist bekanntlich in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Wird Mangan aber gemeinsam mit Quecksilber als Sulfid gefällt, so bleiben nach Behandeln des Niederschlags mit Essigsäure beträchtliche Mengen Mangansulfid bei dem ungelösten Quecksilbersulfid zurück. Auf frisch gefälltes Quecksilbersulfid niedergeschlagenes Mangansulfid zeigt sogar eine gewisse Beständigkeit gegen Mineralsäuren. Aber auch die Löslichkeitsverhältnisse des Quecksilbersulfids ändern sich. Quecksilbersulfid ist in einer Lösung von Natriumsulfid leicht löslich. Gemeinsam mit Mangansulfid gefälltes Quecksilbersulfid verliert dagegen in starkem Maße diese Löslichkeit.

F. Feigl[4]) schließt daraus, daß es sich bei den gemeinsam gefällten Sulfiden nicht um ein bloßes Nebeneinanderbestehen der beiden Sulfide handeln kann, sondern daß hier ein Mischsulfid entsteht. Induzierte Fällungen stellen aber nicht nur Fehlerquellen dar, denen auszuweichen ist, sondern sie können auch erfolgreich bestimmten Analysenzwecken dienstbar gemacht werden, wie folgende Beispiele zeigen. Nach E. Murmann[5]) kann die Fällung des Zinks als Sulfid durch Schwefelwasserstoff durch die Mitfällung von Quecksilbersulfid sehr begünstigt werden; nach R. Gaze[6]), der die Angaben Murmanns bestätigt, kann auch die Sulfidfällung von Platinisalzen durch Zugabe von wenig Mercurichlorid zur Probelösung quantitativ gestaltet werden, was sonst nicht der Fall ist. Der analytische Wert dieses Kunstgriffes liegt darin, daß das mitgefällte Quecksilbersulfid später leicht durch Glühen zu entfernen ist.

Sehr eingehend hat sich O. Hahn[7]) mit den Verhältnissen bei der Ausfällung kleiner Substanzmengen mit krystallisierenden Niederschlägen beschäftigt. Er macht Mitreißungs- und Adsorptionsversuche mit kleinen

---

[1]) E. Berglund, diese Ztschrft. **22**, 184 (1883). – [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 802 (1925). – [3]) Diese Ztschrft. **46**, 96 (1907). – [4]) Diese Ztschrft. **65**, 25 (1924/25). – [5]) Monatsh. f. Chem. **19**, 404 (1898). – [6]) Apoth.-Ztg. **27**, 959 (1912); vgl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924). – [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2015 (1926); vgl. diese Ztschrft. **87**, 55, 207 (1932). Naturwissenschaften **14**, 1196 (1926). Ztschrft. f. physik. Chem. A **144**, 161 (1929).

Substanzmengen und kommt zu dem Ergebnis, daß die Mitfällung bzw. Adsorption kleiner Stoffmengen durch bzw. an krystallisierenden Niederschlägen mittels einiger einfacher Sätze gekennzeichnet werden kann. Für seine Versuche nahm er radioaktive Stoffe, da diese sich noch in größter Verdünnung leicht nachweisen und quantitativ bestimmen lassen. Er betont aber, daß die ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten nicht auf das Gebiet der radioaktiven Stoffe beschränkt sind, sondern allgemeine Gültigkeit haben. Nach Hahn sind die Vorgänge bei der Abscheidung einer Fremdsubstanz mit einem Niederschlag grundsätzlich so verschieden, daß eine Unterteilung der Vorgänge in „Fällung" und „Adsorption" notwendig ist.

Erfolgt die Ausscheidung der Fremdsubstanz mit einem krystallisierenden Niederschlag unter allen Umständen, unabhängig von der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung, von der Größe der Oberfläche, von der Art der Aufladung, so bezeichnet er diese Art der Abscheidung als „Fällung". Es gilt dann der Fällungssatz, der lautet: „Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem krystallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Krystallgitter des Niederschlages eingebaut wird, also Mischkrystalle mit den Ionen des krystallisierenden Niederschlages bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit den entgegengesetzt geladenen Bestandteilen des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist." Die Fällung wird also bedingt durch isomorphe Mischbarkeit des Fremd-Ions im Niederschlag. Bei der Mischkrystallbildung ist das Fremd-Ion durch das Gesamtgitter des Niederschlages verteilt. Seine Entfernung aus dem Niederschlag ist nur möglich, wenn der Niederschlag selbst gelöst wird.

Die zweite Möglichkeit der Abscheidung einer in ganz geringer Menge vorliegenden Fremdsubstanz mit einem Niederschlag ist ganz anderer Art. Die Menge der abgeschiedenen Fremdsubstanz ist stark abhängig von der Art der Niederschlagsbildung, von der Größe der Oberfläche des Niederschlages und seiner Aufladung. Die Abscheidung kann demnach begünstigt oder verzögert werden. In diesem Fall handelt es sich um eine „Adsorption". Die entsprechende Gesetzmäßigkeit enthält der Adsorptionssatz; er lautet: „Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist." Die für die Adsorption günstigen Bedingungen sind: Große Oberflächenausbildung, eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Ladung des Niederschlages und

Schwerlöslichkeit der zu adsorbierenden Verbindung. Der Adsorptionssatz bezieht sich auf solche Fälle, wo ein Ion unterhalb der durch sein Löslichkeitsprodukt gegebenen Grenzkonzentration von einem Niederschlag mitgerissen, also nicht durch eigentliche Mischkrystallbildung in das Gitter aufgenommen wird. Die Adsorption bedingt mehr oder weniger labile Adsorptionsverbindungen, deren Verhalten von der Natur des Adsorptivs und des Adsorbens abhängig ist.

Einige Beispiele aus der Hahnschen Arbeit sollen diese Gesetzmäßigkeiten erklären.

Beispiele zum Fällungssatz: Fällt man Quecksilberjodid bei Anwesenheit von Blei, so wird trotz der Schwerlöslichkeit des Bleijodids mit den Krystallen des schwerlöslichen Quecksilberjodids kein Blei ausgefällt. Daß es hier nicht zur Mitfällung des Bleis kommt, erklärt sich dadurch, daß das Bleijodid nicht befähigt ist, mit dem Quecksilberjodid Mischkrystalle zu bilden. Krystallisiert Gips aus Lösungen, die sehr kleine Mengen Radium enthalten, langsam aus, so bleibt das Radium trotz der Schwerlöslichkeit des Radiumsulfates im Filtrat. Gips bildet mit dem Radiumsulfat keine Mischkrystalle. Diese Beispiele zeigen, daß für die Ausfällung eines Elementes unterhalb seines Löslichkeitsproduktes nicht die Schwerlöslichkeit der entsprechenden Verbindung allein maßgebend ist, sondern die Fähigkeit, in das Krystallgitter des krystallisierenden Niederschlages aufgenommen zu werden. Nach H. G. Grimm[1]) ist die Mischkrystallbildung bei Ionenverbindungen (polaren Verbindungen) an folgende drei Bedingungen geknüpft:

„1. Der chemische Bautypus (Verbindungstypus) muß gleich sein, d. h. die stöchiometrische Formel der sich mischenden Krystalle muß auf eine gleiche, allgemeine Formel gebracht werden können, z. B. MX für NaCl, PbS, MgO; $MM'X_4$ für $BaSO_4$, $KMnO_4$.

2. Der Gittertypus der Krystalle muß der gleiche sein.

3. Die Ionenabstände im Gitter müssen ähnlich sein; ihre Differenz kann bei Zimmertemperatur erfahrungsgemäß etwa 5% betragen."

Nach V. M. Goldschmidt[2]) gelten für das Auftreten der allgemeinen Isomorphie und der isomorphen Mischbarkeit folgende Erfahrungssätze: „Isomorphie tritt auf, wenn die relative Größe der Krystallbausteine und die relative Stärke ihrer Polarisierbarkeit innerhalb gewisser Grenzen bei den Stoffen gleich sind oder korrespondieren, vorausgesetzt, daß die chemischen Bruttoformeln der Stoffe und auch der Sinn der Ladungsvorzeichen bei den Stoffen analog sind.

Isomorphe Mischbarkeit in erheblichem Ausmaß und bei Temperaturen, die nicht sehr nahe der Schmelzkurve liegen, tritt ein, wenn die

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 467 (1924); vgl. diese Ztschrft. **73**, 166 (1928). — [2]) Zitiert nach M. C. Neuburger, Krystallchemie der anorganischen Verbindungen, S. 89 und 91 (1933).

Radien der betreffenden Krystallbausteine um nicht mehr als etwa 15% (in Prozenten des kleineren Radius) von einander verschieden sind."

Die von Hahn angeführten Fälle fehlender Mischkrystallbildung erklären sich für die Paare Bleijodid-Quecksilberjodid bzw. Calciumsulfat-Radiumsulfat aus der zu großen Differenz der Ionenradien, während bei der von Böttger aufgefundenen Mischsulfidbildung von Kupfer und Ferroeisen zweifellos die geringe Differenz der Ionenradien dieses Paares von wesentlichem Einfluß sein wird.

Beispiele zum Adsorptionssatz: Bei schneller Fällung von Gips bei Anwesenheit von Blei adsorbiert in oberflächenreicher Form rasch ausfallender Gips Radiumsulfat und Bleisulfat, wenn der Niederschlag durch überschüssige Sulfat-Ionen negativ aufgeladen wird. Er adsorbiert aber Blei, dagegen kein Radium-Ion, wenn er durch überschüssige Calcium-Ionen positiv geladen ist. Fällt man Silberjodid bei Gegenwart von Blei mit einem Überschuß an positiven Silber-Ionen, so wird praktisch kein Blei adsorbiert. Wird aber das Silberjodid durch überschüssige Jod-Ionen negativ aufgeladen, so tritt eine Adsorption des Bleies ein. Bei der Adsorption von Thallium an Silberbromid ist folgendes beobachtet worden: Es ergibt sich auch in diesem Fall eine starke Adsorption von Thallo-Ionen an negativ aufgeladenem, oberflächenreichem Silberbromid, während das durch überschüssige Silber-Ionen positiv geladene Silberbromid keine Thallo-Ionen adsorbiert. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Oberflächenadsorption und nicht um einen Einbau in das fremde Gitter.

Die vorliegende Arbeit, die einen Beitrag zur quantitativen Spurenbestimmung darstellt, baut auf den eben erwähnten Möglichkeiten der Mitfällung kleiner Substanzmengen mit einem passend gewählten anderen Stoff auf.

Dieser die Mitfällung verursachende Stoff sei ohne Rücksicht auf die Art der Mitfällung als „Spurenfänger" bezeichnet, welche Bezeichnung, unserer Meinung nach, die Rolle und Wirkungsweise des auch „Trägersubstanz" genannten Zusatzstoffes am eindringlichsten kennzeichnet.

Die wichtigsten Möglichkeiten der Anreicherung von Spuren lassen sich etwa in folgender Weise kennzeichnen:

A. Die Spur wird von den Begleitern mit Hilfe eines Spurenfängers abgetrennt.

1. Abscheidung der ionendispersen Spur durch Mischkrystallfällung.
2. Abscheidung der ionendispersen Spur durch adsorptive Verbindungsbildung.
3. Abscheidung der kolloiddispersen Spur zusammen mit einem hierzu geeigneten Niederschlag.
4. Abscheidung der mehr oder weniger feindispersen metallischen Spur durch Legierungsbildung.

5. Abtrennung der Spur in Form einer leicht flüchtigen Verbindung.

B. Die Begleiter werden von der Spur abgetrennt.

1. Die in Lösung verbliebene Spur wird nach vollzogener Abtrennung eines oder mehrerer Begleiter für sich allein auf irgend eine Art konzentriert.

2. Die in Lösung verbliebene Spur wird nach vollzogener Abtrennung eines oder mehrerer Begleiter nach den unter A genannten Methoden konzentriert.

Experimenteller Teil.

Von den im theoretischen Teil erwähnten Möglichkeiten der Spurenbestimmung wurde der Fall A als der bei Auffindung eines geeigneten Spurenfängers prinzipiell am besten gesicherte Weg der gesuchten Methode zugrunde gelegt, da im Fall B wohl fast immer mit einem größeren oder kleineren Verlust an Spurensubstanz zu rechnen ist. Die verhältnismäßig immer sehr großen Niederschlagsmengen der Begleiter üben eine schwer auszuschaltende, unerwünschte Adsorptionswirkung auf die Spur aus, und es dürfte auf diesem Wege deshalb nur selten möglich sein, die Spuren wirklich quantitativ zu erfassen.

Bei der Suche nach einer passenden Methode zur quantitativen Abtrennung kleiner Nickelmengen von großen Mengen von Eisen waren folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Wahl einer passenden Fällungsform für die Spur: diese Fällungsform sollte schwer löslich sein und eine weitere Verarbeitung leicht gestatten.

2. Wahl eines entsprechenden Spurenfängers: dieser sollte, in nicht zu großer Menge zugesetzt, eine quantitative Mitfällung der Spur ermöglichen, schwerlöslich und ebenfalls leicht zu verarbeiten sein.

3. Inlösunghalten der in großer Menge vorhandenen Begleitstoffe etwa durch Komplexbildung, wobei diese den Effekt der Fällung von Spur und Spurenfänger nicht merklich beeinträchtigen darf.

Da im Zink-Ion mit einem Ionenradius von 0,83 Å einerseits ein für Mischkrystallfällungen passendes Spurenfänger-Ion zur Verfügung steht, dessen Ionenradius nur etwa 6% größer ist als der des Nickel-Ions, Zink andererseits vom Nickel später leicht zu trennen ist, wurden Mischkrystallfällungen mit Hilfe von Zink-Ion als Spurenfänger-Ion zur Konzentration des Nickels in Aussicht genommen.

Versuche, das Nickel auf dem Wege der Sulfidfällung zu konzentrieren.

Diese Versuche, über die hier nur kurz berichtet werden soll, haben ergeben, daß Spuren von Nickel wohl zusammen mit Zink als Mischsulfid bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 10^{-4} abwärts quantitativ

fällbar sind, während reine Nickelsalzlösungen ohne Zinkzusatz erst bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von weniger als 10^{-5} eine Fällung geben. Es gelingt aber nicht, auf diesem Wege gleichzeitig eine Trennung von Eisen zu erreichen, da bei dieser Wasserstoff-Ionen-Konzentration auch bereits Eisensulfid gefällt wird. Selbst durch Zugabe von großen Mengen von Komplexbildnern, wie Weinsäure-Ion und Fluor-Ion, gelang es nicht, die Reduktion und die Mitfällung von Eisen-Ion auch nur einigermaßen einzuschränken. Somit schied diese Möglichkeit der Konzentration von Nickelspuren aus, wenn gleichzeitig eine Trennung vom Eisen beabsichtigt ist.

Versuche, das Nickel auf dem Wege der Ferricyanidfällung zu konzentrieren.

C. Luckow[1]) berichtet über maßanalytische Bestimmungs- und analytische Trennungsmethoden mit Hilfe von Ferro- und Ferricyankalium. Zu den Ionen, die durch Ferricyankalium aus ihren Lösungen vollständig gefällt werden, gehören nach Luckow Zink-, Nickel-, Kobalt-, Ferro-, Kupfer- und Cadmium-Ion. Dagegen geben z. B. Lösungen von Blei- oder Ferri-Ion mit Ferricyankalium keine Niederschläge. Mangano-Ion und noch mehr Magnesium-Ion werden durch Ferricyankalium nur unvollständig gefällt, wie wir feststellen konnten, obwohl der Ionenradius des Magnesium-Ions mit dem des Nickel-Ions nach V. M. Goldschmidt[2]) vollkommen übereinstimmt. Dieser Umstand ist wohl der Tatsache zuzuschreiben, daß die nicht edelgasähnlichen Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Kupfer-Ionen wegen unterschiedlicher Polarisationseigenschaften auch andere Löslichkeitsverhältnisse ihrer Verbindungen zeigen als das edelgasähnliche Magnesium-Ion.

Es bestand daher die Möglichkeit, kleinste Nickelmengen von Ferri-Eisen bei Verwendung von Zink als Spurenfänger mittels Ferricyankaliums abtrennen und bestimmen zu können. Zink gibt in neutralen und sauren Lösungen auch bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid mit Ferricyankalium einen orange gefärbten Niederschlag, der nach Luckow die Zusammensetzung $Zn_3Fe_2(CN)_{12}$ hat. F. Čůta[3]) hat festgestellt, daß bei einer Temperatur unter 70° C erzeugtes Zinkferricyanid die Zusammensetzung $Zn_3Fe_2(CN)_{12} \cdot H_2O$ besitzt, während in Lösungen von höherer Temperatur das gelbe Anhydrid $Zn_3Fe_2(CN)_{12}$ entsteht. Die Umwandlung des wasserhaltigen Niederschlages in das Anhydrid erfolgt bei etwa 70° C. Nach H. Behrens besteht der Niederschlag aus mikroskopischen Würfelchen. Zinkferricyanid ist in Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kaliumhydroxyd und in Cyankalium (infolge Komplexbildung) löslich.

[1]) Chem. Ztg. **16**, 164, 837 und 1428 (1892). — [2]) Norweg. Akad. Ber. Mathem. Naturw. Kl. 2, 58 (20, 26). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 538 (1929); durch Chem. Zentrbl. I, 351 (1930).

In neutralen oder sauren Nickellösungen entsteht durch Ferricyankalium ebenfalls ein Niederschlag. Er ist von gelbbrauner Farbe und besitzt nach Luckow[1]) die Zusammensetzung $Ni_3Fe_2(CN)_{12}$ und ist in Ammoniak löslich. Der Niederschlag bildet sich auch bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid. In Nickellösungen, die viel Ammoniak enthalten, entsteht infolge Ammoniakatbildung durch Ferricyankalium keine Fällung. In Salzsäure ist das Nickelferricyanid schwer löslich, da die Ferricyanwasserstoffsäure eine verhältnismäßig starke Säure ist.

Ferrisalzlösungen geben mit Ferricyankalium keine Fällung, sondern nur eine rotbraune Färbung. Dagegen entsteht in sauren oder neutralen Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung von Ferroferricyanid.

Da in sehr verdünnten Nickellösungen durch Ferricyankalium keine Fällung entsteht, so wurde versucht, das Nickel bei Gegenwart von Zink als Spurenfänger mit Ferricyankalium zu fällen.

Zunächst wurde die Fällung des Zinks mit Ferricyankalium untersucht, um die günstigsten Fällungsbedingungen zu ermitteln. Eine neutrale Zinklösung wurde in der Hitze mit Ferricyankalium gefällt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag durch ein Blaubandfilter filtriert. Der feinkrystalline Niederschlag ließ sich schlecht filtrieren und das Filtrat ging trüb durchs Filter. Es wurde nun eine neutrale Zinklösung mit wenig Ammoniumchlorid versetzt und in der Hitze mit Ferricyankalium gefällt. Nach vollständigem Erkalten wurde filtriert. Der Niederschlag ließ sich auch jetzt nicht gut filtrieren. Nun wurden je 10 *mg* Zink in 25 *ccm* Lösung mit 2 Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und unter verschiedenen Bedingungen gefällt. Diese Versuche ergaben, daß man gut filtrierbare Niederschläge erhält, wenn man in schwachsaurer Lösung bei Gegenwart von wenig Ammoniumchlorid bei einer Temperatur von 60—70° (unterhalb des Umwandlungspunktes) fällt.

Das Nickelferricyanid ist ein gelbbrauner Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit. Man erhält ihn in gut filtrierbarer Form, wenn man ebenfalls aus schwachsaurer Lösung fällt und nach der Fällung kurze Zeit kocht.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Nickelmenge gleich groß gewählt, und zwar kam immer 0,1 *mg* (= 100 γ) in Anwendung. Zunächst mußte ermittelt werden, welche Zinkmengen notwendig sind, um 0,1 *mg* Nickel quantitativ mit dem Zink auszufällen. Zu diesem Zweck wurden Lösungen von gleichem Nickelgehalt, aber verschiedenem Verhältnis von Nickel zu Zink mit Ferricyankalium gefällt. Die Filtrate von den einzelnen Niederschlägen wurden qualitativ auf Nickel geprüft. Der Nickelgehalt der Niederschläge wurde quantitativ bestimmt.

[1]) Chem. Ztg. **16**, 837 und 1428 (1892).

Versuchsreihe 1 (Nickel:Zink = 1:50). 1 *ccm* Nickellösung, die 0,1 *mg* Nickel enthielt, und 0,5 *ccm* Zinklösung, die 5 *mg* Zink enthielten, wurden auf 10 *ccm* verdünnt, mit einem Tropfen konz. Salzsäure angesäuert, auf etwa 60—70° C erwärmt und mit einer 4%igen wäßrigen Lösung von Ferricyankalium gefällt. Es entstand ein orange gefärbter Niederschlag. Nach dem Erkalten der Lösung wurde durch ein Blaubandfilter filtriert, einmal mit kaltem Wasser gewaschen und der Niederschlag bis zur weiteren Untersuchung in einem Exsiccator aufbewahrt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Zersetzung des überschüssigen Ferricyanides schwach geglüht. Nach dem Abkühlen wurde der Glührückstand in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung eingeengt, dann mit wenig Wasser (3—4 *ccm*) aufgenommen und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Die so erhaltene Lösung wurde mit wenig Weinsäurelösung versetzt, dann ammoniakalisch gemacht und mit wenig festem Dimethylglyoxim versetzt. Die Probe wurde nun einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, das feste Dimethylglyoxim mit einem Glasstäbchen in der Lösung verrührt und abkühlen gelassen. Dann wurde das Dimethylglyoxim abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Enthält das Filtrat von der Ferricyankaliumfällung Nickel, so ist das Dimethylglyoxim rosa gefärbt; im anderen Falle ist es rein weiß. Die Verwendung von festem Dimethylglyoxim an Stelle der üblichen alkoholischen Lösung hat den Vorteil, daß auch kleinste Nickelmengen rasch zur Abscheidung kommen und man auf diese Art noch Mengen von 1 γ Nickel an der oberflächlichen Rosafärbung des Dimethylglyoxims erkennen kann. Die Probe wurde viermal wiederholt und das Filtrat jedesmal frei von Nickel gefunden.

Versuchsreihe 2 (Nickel:Zink = 1:100). 1 *ccm* Nickellösung, die 0,1 *mg* Nickel enthielt, und 1 *ccm* Zinklösung mit 10 *mg* Zinkgehalt wurden auf 10 *ccm* verdünnt, mit einem Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und mit Ferricyankalium gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat, wie bei Versuchsreihe 1 beschrieben, auf Nickel geprüft. Es wurden fünf Proben mit dem Verhältnis Nickel:Zink = 1:100 ausgeführt und die Filtrate untersucht. In keinem Filtrat konnte Nickel nachgewiesen werden.

Versuchsreihe 3 (Nickel:Zink = 1:500). Es wurden auf 0,1 *mg* Nickel 50 *mg* Zink verwendet. Auch bei diesen Proben waren die untersuchten Filtrate nickelfrei.

Versuchsreihe 4 (Nickel:Zink = 1:1000). Die Lösungen dieser Reihe enthielten neben 0,1 *mg* Nickel 100 *mg* Zink, so daß das Verhältnis Nickel zu Zink = 1:1000 war. Von fünf Proben mit diesem Verhältnis wurden die Filtrate untersucht. In keinem Filtrat konnte Nickel nachgewiesen werden.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, daß es möglich ist, kleinste Nickelmengen quantitativ mit Ferricyankalium zu fällen, wenn in der Lösung gleichzeitig Zink als Zinkferricyanid gefällt wird.

Bevor die Niederschläge der oben beschriebenen Proben auf ihren Nickelgehalt untersucht werden konnten, mußte eine Methode gefunden werden, die eine quantitative Bestimmung dieser kleinen Nickelmenge gestattet. Die in Aussicht zu nehmende Bestimmungsmethode sollte einerseits einen möglichst geringen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordern, andererseits die vorhandenen Nickelmengen mit einem Fehler von höchstens 1—2% zu bestimmen gestatten. Zur Auswahl standen:

1. die mikrogravimetrische Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim,
2. die mikrotitrimetrische Bestimmung nach Th. Moore[1]) und
3. eine colorimetrische Bestimmung.

Gegen die gravimetrische Durchführung der Bestimmung sprach der Umstand, daß die dazu erforderliche Mikrowaage oftmals noch nicht vorhanden sein dürfte und auch der Zeit- und Arbeitsaufwand dieser Durchführungsart ein relativ großer ist. Außerdem versprach die mikrogravimetrische Bestimmung keinesfalls bei den zu bestimmenden kleinen Nickelmengen eine größere Genauigkeit als die beiden anderen Methoden. Normalerweise muß man beim Arbeiten mit der Kuhlmann-Waage oder einer anderen Mikrowaage und Benutzung von Fällungs- bzw. Wägungsgefäßchen von einigen Gramm Gewicht mit Fehlern von der Größe 5—10 γ rechnen. Dies entspricht bei Nickeldimethylglyoxim als Wägungsform einer Nickelmenge von 1—2 γ. Nur bei Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen und sehr konstanter Temperatur des Waagenraumes ist es möglich, den Wägefehler auf etwa 2 γ herabzudrücken[2]). Es sei auch darauf hingewiesen, daß nach L. Ramberg[3]) die Kuhlmann-Waagen (und auch andere) konstruktive Mängel aufweisen, die die volle Ausnutzung der hohen Empfindlichkeit dieser Waagen ausschließen und so die Genauigkeit der Gewichtsangaben herabsetzen.

Eine mikrotitrimetrische Bestimmung des Nickels nach Moore würde bei Nickelmengen von 100 γ abwärts die Anwendung einer 0.005 m-Kaliumcyanid-Lösung (1 *ccm* dieser Lösung entspricht etwa 74 γ Nickel) erfordern. Bei einer so verdünnten Maßflüssigkeit ist jedoch mit einem großen Titrierfehler zu rechnen, da keine genügende Schärfe der Endpunktsanzeige zu erwarten ist. Es wurde daher auch die titrimetrische Bestimmung als wenig erfolgversprechend nicht herangezogen. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß eine genügend empfindliche und genaue

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **48**, 778 (1909); **61**, 457 (1922). — [2]) Vgl. E. Schwarz-Bergkampf, diese Ztschrft. **69**, 321 (1926). — [3]) Svensk Kemisk Tidskrift **41**, 106 (1929); **44**, 188 (1932).

colorimetrische Bestimmung des Nickels entschieden den Vorzug verdienen würde.

Die colorimetrische Bestimmung des Nickels.

Über Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Nickelmengen finden sich in der Literatur einige Angaben. C. Hüttner[1]) empfiehlt einen colorimetrischen Nachweis des Nickels in konz. salzsaurer Lösung. Eine Nachprüfung ergab, daß die Empfindlichkeit dieses Verfahrens viel zu gering ist. Nach C. D. Braun[2]) und V. Lindt[3]) läßt sich Nickel auf colorimetrischem Wege mittels Kaliumsulfocarbonats quantitativ bestimmen. Lindt erhält gute Resultate bei Nickelkonzentrationen von 0,1—0,017 *mg* je Kubikzentimeter. Diese Methode ist ebenfalls, wie eine Prüfung ergeben hat und wie auch aus den Zahlenangaben ersichtlich ist, wegen der zu geringen Empfindlichkeit im vorliegenden Falle nicht brauchbar, da ja als zu bestimmende Höchstmenge 100 γ Nickel vorgesehen worden sind. Außerdem stört bei Colorimetrierungen von Nickelmengen, die an der unteren Grenze der nach dieser Methode bestimmbaren Mengen liegen, die rötlich-gelbe Eigenfärbung des Reagenses. Die geringe Empfindlichkeit der Lindtschen Methode ist in der geringen Lichtabsorption (Farbstärke) der gebildeten Nickelverbindung zu suchen. Es war daher naheliegend, für die Zwecke der colorimetrischen Bestimmung nach einer stärker gefärbten, für den vorliegenden Fall brauchbaren Nickelverbindung zu suchen. Die Wahl fiel auf das intensiv braun gefärbte, leicht zu erhaltende (kolloide) Nickelsulfid.

Sehr verdünnte Nickellösungen geben mit Ammoniumsulfid keine Fällung mehr, sondern nur eine braune Färbung. Über die Natur dieser braunen Nickellösung herrschen verschiedene Meinungen. Am häufigsten wird die Ansicht vertreten, daß die braunen Nickellösungen kolloides Nickelsulfid enthalten. Es wurde nun versucht, die Braunfärbung, die in sehr verdünnten Nickellösungen durch Ammoniumsulfid erzeugt wird, für eine quantitative colorimetrische Nickelbestimmung auszuwerten. Zunächst wurde untersucht, welche Nickelgehalte auf diesem Wege noch erkannt werden können. Es wurden Lösungen von verschiedenem Nickelgehalt in Proberöhren mit Ammoniumsulfid versetzt; dann wurde die Braunfärbung in der Richtung der Längsachse der Proberöhre beobachtet. Verwendet wurden Proberöhren von etwa 14 *mm* Innendurchmesser, entsprechend einer Schichthöhe von etwa 60 *mm* bei 10 *ccm* Flüssigkeitsinhalt. Die Ergebnisse dieser Vorprüfung sind in der Tabelle S. 403 zusammengestellt.

Aus diesen Versuchen war zu ersehen, daß sich die Braunfärbung der Lösung mit Erfolg zur colorimetrischen Bestimmung eignen dürfte. Zur

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **54**, 471 (1915). — [2]) Diese Ztschrft. **7**, 346 (1868). — [3]) Diese Ztschrft. **53**, 165 (1914).

eingehenden Prüfung wurden Lösungen von bekanntem Nickelgehalt, die durch Verdünnen der zum Vergleich bestimmten Stammlösung hergestellt worden waren, colorimetriert. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Colorimeters nach Duboscq[1]) ausgeführt. Dieses Colorimeter enthält zwei nebeneinander angeordnete Glasgefäße, in denen die beiden zu vergleichenden Lösungen enthalten sind. Die Höhen der Flüssigkeitsschichten werden durch Heben oder Senken zylindrischer Glasstäbe, deren Endflächen genau planparallel geschliffen sind, meßbar veränderlich gemacht. Verwendet wurden Colorimetergefäße von etwa 10 *ccm* Inhalt und 50 *mm* Schichthöhe. Die Beleuchtung erfolgte elektrisch mit Hilfe des Beleuchtungsansatzes. Die eingestellten Schichthöhen der Flüssigkeitssäulen sind an Millimeterskalen mit Hilfe eines Nonius auf 0,1 *mm* genau ablesbar.

Probe Nr.	Nickel γ	Lösung + 1 Tropfen Ammoniumsulfid in *ccm*	
1	100	10	braune Färbung
2	50	10	heller als Probe 1
3	25	10	heller als Probe 2
4	10	10	Braunfärbung ist noch zu erkennen
5	5	10	Verfärbung ist nicht mehr sicher zu erkennen
6	5	5	Braunfärbung erkennbar
7	2,5	5	Verfärbung ist nicht mehr sicher zu erkennen
8	2,5	2,5	Verfärbung ist noch erkennbar
9	1	1,0	Verfärbung ist noch erkennbar

Innerhalb des Gültigkeitsbereiches des Beerschen Gesetzes berechnet sich die Konzentration der Probelösung nach der Formel:

$$C_x = \frac{C_v \cdot h_v}{h_x}$$

Hierbei bedeutet:

C_v die Konzentration der Vergleichslösung,

C_x die Konzentration der Probelösung,

h_v die Schichthöhe der Vergleichslösung in Millimetern nach Einstellung auf Farbgleichheit,

h_x die Schichthöhe der Probelösung in Millimetern nach Einstellung auf Farbgleichheit.

Für die Bestimmung von h_v bzw. h_x macht man am besten 10 Ablesungen, aus denen man den Durchschnittswert ermittelt.

[1]) Universalcolorimeter mit Kompensationseinrichtung A der Firma E. Leitz, Wetzlar.

Um festzustellen, ob die durch Ammoniumsulfid in verdünnten Nickellösungen hervorgerufene Braunfärbung für eine quantitative Bestimmung des Nickels verwendet werden kann, wurden Lösungen von bekannter Konzentration colorimetriert.

Zunächst soll die Herstellung der benutzten Lösungen beschrieben werden.

Herstellung der Nickellösungen: Zuerst wurde durch Lösen von chemisch reinem Nickelchlorür in Wasser eine Lösung hergestellt, die einem Gehalt von etwa 1 *mg* Nickel/*ccm* entsprach. Der genaue Nickelgehalt dieser Lösung wurde nach der Dimethylglyoxim-Methode bestimmt. Die Bestimmung ergab als Mittelwert von drei Analysen 1,009 *mg*/*ccm*. Durch entsprechende Verdünnung dieser Stammlösung wurden Lösungen von 0,1 bzw. 0,01 *mg* Nickel je Kubikzentimeter hergestellt.

Herstellung der Ammoniumsulfidlösung: In 15 *ccm* konz. Ammoniak wurde Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde mit 15 *ccm* konz. Ammoniak versetzt und mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Die so erhaltene Lösung wurde in einer Tropfflasche aus braunem Glas im Dunkeln aufbewahrt.

Es soll nun eine colorimetrische Bestimmung ausführlich beschrieben werden. In den einen Becher des Colorimeters kamen 10 *ccm* einer Lösung mit 7,5 γ Nickel je Kubikzentimeter als Versuchslösung. Diese Lösung wurde hergestellt durch entsprechende Verdünnung einer Nickellösung von der Konzentration 10 γ/*ccm*, und zwar wurden aus einer geeichten Mikrobürette 7,5 *ccm* Nickellösung von der Konzentration 10 γ/*ccm* und aus einer zweiten geeichten Mikrobürette 2,5 *ccm* destilliertes Wasser in den einen Becher eingefüllt. Der Fehler bei der Herstellung der verdünnteren Probelösung aus der bereits verdünnten Stammlösung kann auf höchstens 0,02 *ccm* = 0,2 γ Nickel geschätzt werden. Der Fehler beträgt also bei einer Gesamtmenge von 75 γ Nickel maximal etwa 0,3%. In den zweiten Becher kamen etwa 10 *ccm* der Vergleichslösung von der Konzentration 10 γ Nickel/*ccm*. Hierauf wurden die Versuchslösung und die Vergleichslösung mit je 2 Tropfen Ammoniumsulfidlösung versetzt, mit einem Glasstäbchen durchgerührt und die beiden Becher in das Colorimeter eingesetzt. Dann wurde in jeder Lösung der zylindrische Glasstab bis zum Anschlag nach unten eingesenkt und die Beleuchtung eingeschaltet. Im Sehfeld des Okulars müssen nun beide Hälften gleiche Helligkeit zeigen und auf den beiden Millimeterskalen müssen die Schichthöhen Null abzulesen sein. Hebt man nun den Glasstab in der Versuchslösung um eine bestimmte Höhe, so wird die entsprechende Hälfte des Sehfeldes von einem bestimmten Farbton erfüllt sein. Nun wird der Glasstab in der Vergleichslösung gehoben und deren Schichthöhe so lange verändert, bis beide Hälften des Sehfeldes denselben Farbton zeigen. Hierauf liest man auf

den beiden Millimeterskalen die Werte für h_v und h_x ab. Diese Einstellung der Schichthöhen wird bei jeder Probe 10mal für verschiedene Wertepaare von h_v und h_x wiederholt. Von den 10 Werten für h_v bzw. h_x wird dann der Mittelwert gebildet.

Es wurden nun Nickellösungen von bekannter Konzentration, deren Gehalte sich in den Grenzen 3 γ/*ccm* bis 10 γ/*ccm* bewegten, colorimetriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I (S. 406/407) zusammengestellt. In dieser Tabelle sind in der zweiten Spalte die Konzentrationen der Vergleichslösungen (c_v), in der dritten Spalte die (bekannten) Konzentrationen der Versuchslösungen (c_x) vermerkt, während in der vierten Spalte die gefundenen Werte für (c_x) angegeben sind. Die Differenzen (Δc_x) zwischen den gegebenen und den gefundenen Werten für c_x sind in der fünften Spalte wiedergegeben. In der letzten Spalte finden sich die Mittelwerte der Fehler für die einzelnen Bereiche. Aus den Zahlen dieser Tabelle ersieht man, daß die maximale Differenz 0,09 γ beträgt. Der durchschnittliche Fehler $\frac{\Sigma \Delta c_x}{n}$ beträgt für das Konzentrationsintervall von 10—7,5 γ Nickel je Kubikzentimeter 0,036 γ, für das Intervall 6—5 γ/*ccm* 0,030 γ und für das Intervall 4—3 γ/*ccm* 0,022 γ. Der durchschnittliche prozentische Fehler beträgt für die einzelnen Intervalle demnach 0,48%, 0,48% und 0,63%.

Die Methode läßt somit keinen einsinnigen Fehler erkennen, da die Abweichungen vom Mittelwert nach unten und nach oben nahezu gleich sind.

Wie aus dem Zahlenmaterial ersichtlich ist, besteht allerdings eine geringe Neigung, den Gehalt der konzentrierteren Lösung um ein geringes zu hoch bzw. den der verdünnteren Lösung um ein geringes zu niedrig zu finden; diese Feststellung ist im übrigen ein Hinweis dafür, daß man die bei colorimetrischen Bestimmungen übliche Vorsicht nicht außer Acht lassen und hinsichtlich des Konzentrationsunterschiedes beider Lösungen das Verhältnis 1:2 nicht überschreiten darf.

Der hier beschriebenen Methode der colorimetrischen Nickelbestimmung kommt demnach eine mittlere methodische Güte[1]) zu von:

$$G = \frac{\frac{1}{3.10^{-5}.0{,}63} + \frac{1}{10^{-4}.0{,}48}}{2} \sim 37{,}000$$

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß eine quantitative colorimetrische Nickelbestimmung auf diesem Wege möglich ist und sehr gute Resultate liefert, ja, daß diese Bestimmungsart einer gewichtsanalytischen Bestimmung entschieden vorzuziehen ist.

---

[1]) Siehe E. Reichel, diese Ztschrft. **109**, 385 (1937).

Tabelle I.
Urprüfung der colorimetrischen Nickelbestimmung nach dem Sulfid-Verfahren.

Probe Nr.	c_v γ/ccm	c_x gegeben γ/ccm	c_x gefunden γ/ccm	Δc_x γ/ccm	$\frac{\Sigma/\Delta c_x/}{n}$ γ/ccm
1	10,00	10,00	10,00	± 0	
2	10,00	10,00	10,04	+ 0,04	
3	10,00	10,00	9,95	− 0,05	
4	10,00	10,00	9,97	− 0,03	
5	10,00	10,00	10,04	+ 0,04	
6	10,00	10,00	10,05	+ 0,05	
7	10,00	10,00	9,98	− 0,02	
8	10,00	9,00	9,05	+ 0,05	
9	10,00	9,00	8,95	− 0,05	
10	10,00	9,00	8,95	− 0,05	
11	10,00	9,00	9,07	+ 0,07	
12	10,00	9,50	9,49	− 0,01	0,036
13	10,00	9,50	9,53	+ 0,03	
14	10,00	9,50	9,41	− 0,09	
15	10,00	9,50	9,50	± 0	
16	10,00	8,50	8,53	+ 0,03	
17	10,00	8,50	8,48	− 0,02	
18	10,00	8,50	8,48	− 0,02	
19	10,00	7,50	7,47	− 0,03	
20	10,00	7,50	7,45	− 0,05	
21	10,00	7,50	7,45	− 0,05	
22	10,00	7,50	7,50	± 0	
23	10,00	7,50	7,44	− 0,05	
24	5,00	5,00	5,03	+ 0,03	
25	5,00	5,00	5,01	+ 0,01	
26	5,00	5,00	5,04	+ 0,04	
27	5,00	5,00	4,97	− 0,03	
28	5,00	6,00	6,02	+ 0,02	
29	5,00	6,00	5,98	− 0,02	0,030
30	5,00	6,00	5,99	− 0,01	
31	5,00	5,00	5,02	+ 0,02	
32	5,00	6,00	6,06	+ 0,06	
33	10,00	6,00	5,94	− 0,06	
34	5,00	4,00	3,96	− 0,04	
35	5,00	4,00	4,02	+ 0,02	
36	5,00	4,00	4,02	+ 0,02	0,022
37	5,00	4,00	3,96	− 0,04	

Fortsetzung Tabelle I.

Probe Nr.	c_v γ/ccm	c_x gegeben γ/ccm	c_x gefunden γ/ccm	Δc_x γ/ccm	$\frac{\Sigma/\Delta c_x/}{n}$ γ/ccm
38	5,00	4,00	4,01	+ 0,01	
39	5,00	3,50	3,49	— 0,01	
40	5,00	3,00	2,98	— 0,02	
41	5,00	3,00	2,98	— 0,02	0.022
42	5,00	3,00	2,98	— 0,02	
43	5,00	3,00	2,96	— 0,04	
44	5,00	3,00	3,00	± 0	

Nach diesen Feststellungen sei eines Einwandes gedacht, der gegen die colorimetrische Verwertung der Nickelsulfidfärbung erhoben werden könnte. Wie bekannt, sind der Farbton und die Farbstärke von kolloiden Lösungen vom Dispersitätsgrad des Kolloides abhängig. Der colorimetrische Vergleich setzt also gleichen Dispersitätsgrad des Nickelsulfides in der Probelösung und in der Vergleichslösung voraus. Dieser Forderung wird durch praktisch gleichzeitige Herstellung der zu colorimetrierenden Lösungen und gleichen Reagenszusatz genügend Rechnung getragen. Wie festgestellt werden konnte, sind Lösungen, die etwa 100 γ Nickel auf 10 *ccm* enthalten, mehrere Stunden bis mehrere Tage lang haltbar ohne auszuflocken. Die Lösungen zeigen lediglich nach einigem Stehen an ihrer Oberfläche infolge der Luftoxydation eine weiße Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Dies ist jedoch auf die colorimetrische Bestimmung solange ohne Einfluß, als man darauf achtet, daß die Glasstäbe des Colorimeters nicht ganz aus der Flüssigkeit herausgezogen und wieder in dieselbe eingesenkt werden. Größere Mengen Nickellösung derselben Konzentration zeigen allerdings eine merklich geringere Stabilität des kolloiden Sulfides. In solchen Lösungen ist entsprechend der größeren absoluten Menge leichter die Möglichkeit der Teilchenvergrößerung über das kolloiddisperse Gebiet hinaus gegeben. Durch Zusatz einer Lösung von Gummi arabicum läßt sich die Zeit bis zum Ausflocken vergrößern. Wie aber durch zahlreiche Versuche sichergestellt wurde, ist eine solche Stabilisierung der kolloiden Nickelsulfidlösung durch ein Schutzkolloid unter den früher erwähnten Bedingungen der colorimetrischen Bestimmung (kleines Volumen, kleine Absolutmenge, kurze Zeitdauer) nicht nötig. Selbstverständlich dürfen alle Elemente, die mit Ammoniumsulfid eine Fällung oder eine Färbung geben, bei der colorimetrischen Nickelbestimmung nicht vorhanden sein.

Da nun die Möglichkeit einer colorimetrischen Bestimmung kleiner Nickelmengen gegeben war, wurden die Zinkferricyanid-Niederschläge auf

ihren Nickelgehalt untersucht. Die getrockneten Niederschläge wurden mit dem Filter verascht; der Rückstand wurde schwach geglüht, in wenig konz. Salzsäure gelöst und die überschüssige Salzsäure durch Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad entfernt. Hierauf wurde mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in ein kleines Porzellanschälchen übergeführt. Um beim Zusatz von Ammoniak ein Ausfallen von Eisen und Zink zu verhindern, wurden einige Tropfen Weinsäure und etwas Ammoniumchlorid zugesetzt. Dann wurde schwach ammoniakalisch gemacht, etwas festes Dimethylglyoxim zugefügt (100—150 *mg*), mit einem Glasstäbchen gut durchgerührt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das Nickel setzt sich als roter Niederschlag mit dem überschüssigen Dimethylglyoxim am Boden des Schälchens ab. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der Niederschlag auf ein kleines Filter abfiltriert und mit warmem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat keine Ferrirhodanidreaktion mehr zeigte. Einige Tropfen des Filtrates wurden auf einem Porzellantiegeldeckel aufgefangen, mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 1 Tropfen einer 2%igen Kaliumrhodanidlösung versetzt. Die Empfindlichkeitsprüfung des so durchgeführten Nachweises ergab, daß noch 1 γ Eisen in etwa 0,5 *ccm* Flüssigkeit mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Hierauf wurde das Filter mit dem Niederschlag verascht. Um eine etwaige Sublimation[1]) des Niederschlages beim Veraschen zu verhindern, wird der Niederschlag in der Spitze des Filters gesammelt und mit den Filterrändern zugedeckt. Der auf diese Art gebildete Kegel wird dann umgekehrt auf ein zweites, mit Wasser befeuchtetes Filter gelegt und wie früher geschlossen. Das Filter wird zuerst im Tiegel über kleiner Flamme verkohlt, ohne daß ein Aufflammen stattfindet. Dann wird das Filter gänzlich verascht und der Rückstand stark geglüht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dann nimmt man mit einigen Kubikzentimetern Wasser auf, führt in ein geeichtes 10 *ccm*-Meßkölbchen über und füllt bis zur Marke auf. Die Konzentration dieser Nickellösung wurde nun colorimetrisch bestimmt. Die in den Niederschlägen vorhandene Nickelmenge errechnet sich dann wie folgt:

Nickelmenge = Nickelkonzentration der Lösung (γ/*ccm*) mal Inhalt des Meßkölbchens (*ccm*).

Nach der oben beschriebenen Art wurden nun die zu den früher untersuchten Filtraten gehörenden Niederschläge (S. 400) auf ihren Nickelgehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II (S. 409) zusammengestellt. Man sieht, daß von den verwendeten 100 γ Nickel in den Zinkniederschlägen 98,4—99,1% wiedergefunden worden sind. Da sich alle untersuchten Filtrate als nickelfrei erwiesen haben, ist anzu-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **51**, 676—678 (1912).

nehmen, daß die kleinen Verluste von etwa 1,2 γ Nickel bei der Aufarbeitung der Ferricyanid-Niederschläge unterlaufen. Vermutlich entfällt ein Hauptteil des Verlustes auf eine nicht ganz vermeidbare Sublimation des Dimethylglyoxim-Niederschlages bei dessen Veraschen. Man sieht ferner, daß schon bei einem Verhältnis von Nickel zu Zink wie 1:50 von den verwendeten 100 γ Nickel im Mittel 98,8 γ gefunden werden und daß auch bei kleineren Verhältnissen von Nickel:Zink wie 1:100, 1:500 und 1:1000 die gefundenen Nickelmengen praktisch gleich bleiben. Diese Methode der Nickelkonzentration ist also mit einem einsinnigen mittleren Fehler von — 1,23% behaftet.

Tabelle II.

Prüfungsergebnisse der Nickelgehalte der Niederschläge der Versuchsreihen 1, 2, 3 und 4 (siehe S. 400).

Probe Nr.	Nickel gegeben (γ)	Zink gegeben (mg)	Verhältnis Ni:Zn	Nickel gefunden (γ)	Mittelwert (γ)
1a	100	5	1:50	98,9	
1b	100	5	1:50	98,7	98,80
1c	100	5	1:50	99,0	
1d	100	5	1:50	98,6	
2a	100	10	1:100	98,9	
2b	100	10	1:100	98,9	
2c	100	10	1:100	98,5	98,74
2d	100	10	1:100	99,0	
2e	100	10	1:100	98,4	
3a	100	50	1:500	99,0	
3b	100	50	1:500	98,8	
3c	100	50	1:500	98,5	98,76
3d	100	50	1:500	99,0	
3e	100	50	1:500	98,5	
4a	100	100	1:1000	98,7	
4b	100	100	1:1000	98,6	
4c	100	100	1:1000	99,1	98,78
4d	100	100	1:1000	98,8	
4e	100	100	1:1000	98,7	

Aus den Fällungsversuchen mit Ferricyankalium ist bisher zu ersehen, daß es möglich ist, aus Lösungen, die Nickel in kleinsten Mengen enthalten, dieses durch Zink und Ferricyankalium vollständig zu fällen. Es mußte nun festgestellt werden, ob die Mitfällung kleinster Nickelmengen mit

Zinkferricyanid-Niederschlägen auch bei Anwesenheit von großen Mengen Eisen durchführbar ist. Es war nämlich zu erwarten, daß der Zinkniederschlag nicht nur das Nickel mitnimmt, sondern auch größere Mengen von Eisen adsorbiert.

Diese Mitfällung ist aus dem Grunde unerwünscht, weil man im Interesse der späteren colorimetrischen Bestimmung des Nickels das Verhältnis Eisen:Nickel im Konzentrat möglichst klein zu halten bestrebt sein wird, um eine saubere Trennung des Nickels vom Eisen möglichst zu begünstigen. Zur Klärung der Verhältnisse wurde zunächst die Fällung des Zinks durch Ferricyankalium bei Gegenwart von Ferri-Eisen untersucht.

Diese Versuche ergaben, daß die Zinkferricyanid-Fällung schon bei einem Verhältnis Eisen zu Zink wie 5:1 merklich eisenhaltig wird. Dies ist an der Farbänderung des gefällten Niederschlages leicht zu erkennen. Während die reine Zinkferricyanid-Fällung orangegelb gefärbt ist, zeigt der eisenhaltige Niederschlag eine braune Farbe. Diese Verfärbung ist zweifelsohne auf eine oberflächliche Adsorption von Ferri-ferricyanid zurückzuführen. Durch Zugabe von Ammoniumfluorid zur Lösung läßt sich nun — wie wir festgestellt haben — die adsorptive Mitfällung des Eisens einschränken bzw. verhindern.

Die Fällung des Zinks selbst mit Ferricyankalium wird durch Ammoniumfluorid nicht merklich beeinflußt. Fällt man Lösungen, die Ferri-Eisen, Zink und verschiedene Mengen Ammoniumfluorid enthalten, mit Ferricyankalium, so entstehen Niederschläge, die je nach der Menge des Ammoniumfluorid-Zuatzes orangegelb bis braun gefärbt sind.

Zur Verhinderung der Mitfällung von Eisen genügt es, der Probelösung die doppelte Menge einer Ammoniumfluorid-Lösung zuzusetzen, die notwendig ist, um die Ferri-Färbung der Lösung zum Verschwinden zu bringen. Ein solcher Art bemessener Fluoridzusatz genügt auch zur Verhinderung der Rhodanidreaktion. Dies entspricht etwa gewichtsmäßig der 4—5fachen Menge Ammoniumfluorid gegenüber dem vorhandenen Eisen.

Zur experimentellen Prüfung wurden sehr verdünnte Nickellösungen bei Gegenwart großer Eisenmengen mit Zink und Ferricyankalium gefällt, wobei die Mitfällung des Eisens durch Komplexbildung mit Fluor-Ion verhindert wurde. Die Versuche erstreckten sich auf zwei verschiedene Verhältnisse von Nickel:Zink:Eisen, bei denen das Aussehen und die Filtrierbarkeit der Niederschläge beobachtet wurden. Von zwei Proben wurden die Filtrate auf einen etwaigen Nickelgehalt untersucht.

Versuchsreihe 1a. Nickel:Zink:Eisen = 1:100:1000. Eine Lösung, enthaltend 0,1 *mg* Nickel, 10 *mg* Zink und 100 *mg* Eisen, wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert, aus einer Bürette mit Ammoniumfluorid-Lösung bis zur Entfärbung der Lösung und dann noch

mit einem 100%igen Überschuß an Ammoniumfluorid-Lösung versetzt. Hierauf wurde die Lösung erwärmt und mit Ferricyankalium gefällt. Der Niederschlag war rein gelb gefärbt, setzte sich rasch ab und ließ sich gut filtrieren.

Versuchsreihe 1b. Nickel:Zink:Eisen = 1:500:1000. Bei diesen Versuchen enthielt die Lösung außer 0.1 *mg* Nickel 50 *mg* Zink und 100 *mg* Eisen. Die Fällung wurde wieder in der gleichen Art durchgeführt. Die Niederschläge waren auch hier gut filtrierbar und von rein gelber Farbe. Von zwei Proben wurden die Filtrate nach Zerstörung des Ammoniumfluorides durch Schwefelsäure in der schon früher beschriebenen Art qualitativ auf Nickel geprüft. Es konnte in keinem der beiden Filtrate Nickel nachgewiesen werden. Man sieht daraus, daß auch bei Gegenwart von viel Ferri-Ion und Fluor-Ion kleine Nickelmengen mit Zinkferricyanid quantitativ mitgefällt werden.

Da die im folgenden beschriebenen Versuche immer in Gegenwart von Eisen ausgeführt wurden, war es notwendig, das verwendete Eisenchlorid auf einen etwaigen Nickelgehalt zu prüfen. Gleichzeitig wurden auch das als Spurenfänger verwendete Zink und das Ferricyankalium auf Nickel geprüft.

Zu diesem Zweck wurde 1 *g* Zink pro analysi in konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung wurde nun mit Ammoniumchlorid versetzt, um beim Ammoniakalischmachen ein Ausfallen von Zinkhydroxyd zu verhindern; dann wurde nicht mehr Ammoniak als nötig zugefügt, festes Dimethylglyoxim zugegeben und schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das ungelöst gebliebene Dimethylglyoxim mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf dieselbe Art wurde auch die verwendete Zinklösung untersucht. In beiden Fällen war nach dem Trocknen das Dimethylglyoxim rein weiß, also nickelfrei.

Um das Ferricyankalium auf Nickel zu prüfen, wurden etwa 2 *g* Ferricyankalium in wenig Wasser gelöst; die Lösung wurde schwach ammoniakalisch gemacht und mit festem Dimethylglyoxim versetzt; dieses wurde in der Lösung gut verrührt. Hierauf ließ man die Lösung einige Zeit stehen. Das Dimethylglyoxim wurde dann abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Auch hier war eine Rosafärbung des Dimethylglyoxims durch Nickel nicht zu erkennen.

Außer der oben beschriebenen Untersuchung des Zinks und Ferricyankaliums auf einen etwaigen Nickelgehalt wurden das angewendete Zink und das Ferricyankalium noch auf folgende Weise auf Nickel geprüft: Z. B. wurden 2.5 *ccm* der Zinklösung, entsprechend 25 *mg* Zink, mit Ferricyankalium gefällt. Der erhaltene Zinkferricyanid-Niederschlag wurde abfiltriert und — wie früher beschrieben — weiter verarbeitet. Diese

Probe wurde dreimal mit verschiedenen Zinkmengen (10, 25, 50 *mg*) wiederholt, wobei in keinem Falle Nickel nachgewiesen werden konnte.

Prüfung des Eisenchlorides: 1 *g* Eisenchlorid pro analysi (Merck) wurde in Wasser gelöst, nach Zugabe einer genügenden Menge Weinsäure ammoniakalisch gemacht und mit festem Dimethylglyoxim versetzt. Hierauf wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann abkühlen gelassen. Am Boden des Schälchens setzte sich in diesem Fall mit dem ungelösten Dimethylglyoxim ein roter Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Dieses Eisenchlorid wurde wegen seines Nickelgehaltes bei den Versuchen zur Prüfung der Methode nicht angewendet, aber später nach der hier ausgearbeiteten Methode quantitativ auf Nickel untersucht. Das Ergebnis ist bei den Beleganalysen angegeben. Es wurden nun Mengen von 2—5 *g* eines anderen pro analysi-Präparates der Fa. Merck, von vermutlich anderem Herstellungsdatum, 4mal wie früher auf Nickel geprüft.

Bei allen 4 Proben erschien das zugegebene Dimethylglyoxim nach dem Filtrieren und Trocknen rein weiß. Für die Fällungsversuche bei Gegenwart von Eisen wurden mit diesem Eisenchlorid Lösungen von einem Gehalt von 10 bzw. 100 *mg* Eisen je Kubikzentimeter hergestellt.

Während bei den ersten Fällungsversuchen mit Ferricyankalium Lösungen von gleichem Nickelgehalt mit verschiedenen Mengen von Zink (5, 10, 50, 100 *mg*) als Spurenfänger gefällt wurden, war bei den folgenden Versuchen das Verhältnis Nickel:Zink konstant 1:100. Die Eisenmenge wurde so bemessen, daß das Verhältnis Nickel:Eisen = 1:1000 bzw. 1:2500 war. Die Zinkferricyanid-Niederschläge, die das mitgefällte Nickel enthielten, wurden quantitativ auf Nickel untersucht.

Versuchsreihe 2a. Nickel:Zink:Eisen = 1:100:1000. Die Lösungen, die 0,1 *mg* Nickel und 100 *mg* Eisen enthielten, wurden auf etwa 25 *ccm* verdünnt, mit Ammoniumfluoridlösung bis zur völligen Entfärbung der Lösung und weiter mit einem 100%igen Überschuß davon versetzt. Dann wurde nach Zugabe von 10 *mg* Zink erwärmt und mit Ferricyankalium gefällt. Der Niederschlag wurde einige Zeit stehen gelassen, dann auf ein Blaubandfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde mit dem Filter verascht, schwach geglüht und der Rückstand in konz. Salzsäure gelöst. Die überschüssige Salzsäure wurde durch Eindampfen entfernt. Dann wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung in ein kleines Porzellanschälchen übergeführt, mit Weinsäure und Ammoniumchlorid versetzt, ammoniakalisch gemacht und mit festem Dimethylglyoxim das Nickel gefällt. Der Nickelniederschlag wurde abfiltriert und, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet. Vor der Colorimetrierung wurde wieder in einem Meßkölbchen

auf 10 *ccm* aufgefüllt. Der Nickelgehalt der Lösung wurde colorimetrisch bestimmt. Diese Probe wurde 4mal wiederholt.

Versuchsreihe 2 b. Nickel:Zink:Eisen = 1:100:2500. Bei diesen Versuchen waren die Nickel- und Zinkmengen gleich denen unter 2 a, die Eisenmenge betrug aber 250 *mg*, so daß das Verhältnis Nickel:Eisen = 1:2500 war. Die Fällung und Weiterverarbeitung der Zinkniederschläge wurde wie früher durchgeführt. Die Proben, entsprechend einem Verhältnis Nickel:Eisen = 1:2500, wurden 5mal ausgeführt.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen finden sich in der Tabelle III (S. 414). Sie zeigen, daß auch bei Gegenwart großer Eisenmengen eine quantitative Mitfällung kleinster Nickelmengen mit Zinkferricyanid-Niederschlägen möglich ist. Somit lassen sich auf diese Art kleinste Nickelmengen von großen Mengen Eisen trennen und bestimmen.

Zusammenfassend läßt sich über die Mitfällungsversuche mit Ferricyankalium bei Verwendung von Zink als Spurenfänger folgendes sagen: Kleine Nickelmengen, die für sich allein durch Ferricyankalium nicht mehr gefällt werden, können zum Ausfallen gebracht werden, wenn in der Lösung gleichzeitig Zink als Zinkferricyanid gefällt wird. Es genügt hierzu ein Verhältnis von Nickel:Zink = 1:50, das aber aus Sicherheitsgründen auf 1:100 herabgesetzt wurde. Die Trennung des Nickels vom Zink und Eisen läßt sich dann mit Dimethylglyoxim leicht ausführen. Fällungsversuche mit α-Benzildioxim ließen gegenüber der Anwendung von Dimethylglyoxim keinen Vorteil erkennen. Sollen kleinste Nickelmengen neben viel Eisen gefällt werden, so wird das Eisen durch Überführung in komplexes Ferrifluorid-Ion vor einer merklichen Mitfällung bewahrt, während das Nickel wieder mit Zinkferricyanid mitgefällt wird.

Die praktische Durchführung der Methode gliedert sich demnach in drei Teile:

1. Bildung eines das gesamte Nickel enthaltenden Nickelkonzentrates, das aus einem Gemisch von etwa 25 *mg* Eisen- und Zinkoxyd besteht.

2. Abscheidung des Nickels aus dem in Salzsäure gelösten Oxydgemisch aus ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung durch Oberflächenabscheidung des Nickel-Ions auf festem Dimethylglyoxim.

3. Die quantitative colorimetrische Bestimmung des abgeschiedenen Nickels nach Veraschen des Nickeldimethylglyoxim-Dimethylglyoxim-Gemisches, Lösen des Rückstandes in konz. Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Überführen des Nickels in das kolloide Nickelsulfid.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß im Mittel 98,35% des angewendeten Nickels wiedergefunden wurden.

Durch die Anwesenheit von Ammoniumfluorid wird die Ausbringung an Nickel im Mittel um 0,42% gegen früher verringert. Diese Methode der Nickelspurenkonzentration ist demnach mit einem einsinnigen Fehler

von —1,65% behaftet. Obwohl diesem Fehler bei den in Frage kommenden kleinen Nickelmengen kaum eine Bedeutung zukommen dürfte, erscheint es berechtigt, die erhaltenen Resultate um diesen Betrag zu vermehren.

Tabelle III.

Prüfungsergebnisse der Nickelgehalte der Niederschläge der Versuchsreihen 2a und 2b.

Probe Nr.	Nickel gegeben (γ)	Verhältnis Nickel zu Zink zu Eisen	Nickel gefunden (γ)	Mittelwert (γ)
2a	100	1:100:1000	98,3	
2a	100	1:100:1000	98,1	98,35
2a	100	1:100:1000	98,5	
2a	100	1:100:1000	98,5	
2b	100	1:100:2500	98,5	
2b	100	1:100:2500	98,3	
2b	100	1:100:2500	98,1	98,36
2b	100	1:100:2500	98,6	
2b	100	1:100:2500	98,3	

Beleganalysen.

Um die praktische Brauchbarkeit der hier beschriebenen Methode zur Bestimmung kleinster Nickelmengen neben großen Mengen Eisen zu zeigen, wurden eisenreiche Stoffe, in denen Spuren von Nickel vermutet wurden, quantitativ nach dieser Methode auf Nickel untersucht. In erster Linie wurden Eisenerze und Schwefelkiese, weiter ein Eisenchloridpräparat pro analysi der Fa. Merck, ferner ein Magnetkies, ein Serpentin, ein Bleiglanz und eine Kupferlegierung auf Nickel untersucht. Bei einigen Proben war das Vorhandensein geringer Nickelmengen schon bekannt. Zu erwähnen ist, daß die quantitative Bestimmung des Nickels in der Kupferlegierung nach dieser Methode keine Vorteile bietet, da der Eisengehalt dieser Legierung sehr gering (1,38%) war und diese Methode speziell für die Bestimmung kleiner Nickelmengen neben viel Eisen gedacht ist. Dasselbe gilt für die Untersuchung des Bleiglanzes. Diese Probematerialien wurden nur zu dem Zweck untersucht, um zu zeigen, daß die Anwendbarkeit der hier beschriebenen Methode nicht allein auf den Fall der Gegenwart großer Eisenmengen beschränkt ist.

Von den Eisenerzen wurden je 5 *g* in einer Porzellanschale in etwa 50 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und die vorhandene Kieselsäure durch Erhitzen auf

130° unlöslich gemacht. Nach dem Abkühlen wurde mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure befeuchtet, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser aufgenommen. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde in einem Meßkolben auf 250 *ccm* aufgefüllt.

Die Schwefelkiese und der Magnetkies wurden mit einem Gemisch von drei Teilen konz. Salpetersäure und einem Teil konz. Salzsäure aufgeschlossen. Zwecks Abscheidung der Kieselsäure wurde nochmals mit konz. Salzsäure eingedampft und wie früher weiterbehandelt. Die Lösungen wurden dann mit Schwefelsäure abgeraucht, die Rückstände mit Wasser aufgenommen und die so erhaltenen schwefelsauren Lösungen 24 Stunden bei ruhendem Elektrolyten elektrolysiert. Dadurch wurde alles Kupfer aus der Lösung abgeschieden. Dies ist notwendig, weil auch Kupfer eine, wenn auch viel leichter lösliche, Verbindung mit Dimethylglyoxim gibt. Hierauf wurde die entkupferte Lösung auf 250 *ccm* aufgefüllt.

Vom Serpentin wurden 5 *g* mit Soda im Platintiegel aufgeschlossen; hierauf wurde mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden und die Lösung in einem Meßkolben zur Untersuchung auf Nickel aufbewahrt.

Von der Kupferlegierung wurden 2,5 *g* in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst; das vorhandene Zinn wurde als Zinnsäure aus der Lösung abgeschieden und abfiltriert. Das Filtrat wurde zwecks Abscheidung des Bleies mit Schwefelsäure eingeengt, das abgeschiedene Bleisulfat abfiltriert und aus dem Filtrat durch Elektrolyse das Kupfer abgeschieden. Die Lösung wurde dann auf 250 *ccm* aufgefüllt; zur Bestimmung des Nickels wurden 100 *ccm*, entsprechend 1 *g* Einwage, verwendet. Da die Legierung 5,62% Zink enthielt, so war in diesem Fall ein Zusatz von Zink als Spurenfänger nicht notwendig.

Es soll nun die Bestimmung des Nickels in einer der oben genannten Proben in allen Einzelheiten beschrieben werden.

50 *ccm* Probelösung, entsprechend 1 *g* Einwage, wurden in einem Becherglas mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und erwärmt, um das Eisen in die Ferriform überzuführen. Nach dem Abkühlen wurde die Probe mit Ammoniumfluoridlösung bis zur Entfärbung und dann noch mit einem 100%igen Überschuß an Ammoniumfluorid versetzt. Hierauf wurde nach Zugabe von 2,5 *ccm* Zinklösung, die etwa 10 *mg* Zink *ccm* enthielten, mit einer Lösung von Ferricyankalium gefällt. Der Zinkferricyanidniederschlag, der das mitgefällte Nickel enthielt, wurde einige Zeit stehen gelassen, dann auf ein Blaubandfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Filter mit dem Niederschlag verascht, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten in wenig konz. Salzsäure gelöst, was stets glatt erfolgte. Die salzsaure Lösung wurde zur Entfernung des Säureüberschusses auf dem

Wasserbad eingedampft; hierauf wurde mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung in ein kleines Porzellanschälchen übergeführt. Nun gab man einige Tropfen Weinsäurelösung und wenig Ammoniumchlorid zu, machte schwach ammoniakalisch, fällte mit festem Dimethylglyoxim und erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbad. Enthielt der Zinkniederschlag Nickel, so fiel dieses aus. Der Nickelniederschlag wurde einige Zeit stehen gelassen, dann mit dem überschüssigen Dimethylglyoxim abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Ferrirhodanid-Reaktion mehr zeigte. Das Filter mit dem Niederschlag wurde in ein zweites Filter verpackt, langsam verkohlt und der Rückstand geglüht.

Tabelle IV.
Beleganalysen.

Probe Nr.	Bezeichnung und Herkunft	Nickel je 1 *g* Einwage	Nickel Mittelwert	Abweichung vom Mittelwert
		γ	%	%
1	Hämatit aus Kriwoj Rog (Südrußland)	—	—	—
2	Eisenerz aus Nordafrika	990		
		968	0,0979	1,10
3	Magnetit von Koskullskulle . . . . (Schweden)	—	—	—
4	Magnetit aus Tuollavaara (Schweden)	170		
		168	0,0169	0,67
5	Röstspat aus Kotterbach (Slowakei) .	56		
		58	0,0057	1,75
6	Schwefelkies aus Neraida	38		
	(Griechenland)	38	0,0038	0
7	Schwefelkies aus Kallwang	76		
	(Steiermark)	73	0,00745	2,00
8	Schwefelkies unbekannter Herkunft .	<10	$<0{,}001$	
9	Röstspat aus Eisenerz (Steiermark) .	—	—	—
10	Eisenchlorid p. a. (Merck)	129		
		131	0,0130	0,75
11	Bleiglanz aus Bleiberg (Kärnten) . .	—	—	—
12	Schwefelkies aus Bleiberg (Kärnten) .	<10	$<0{,}001$	—
13	Serpentin aus Hirt (Kärnten) . . .	1370		
		1390	0,1380	0,70
14	Magnetkies aus Teregova (Rumänien)	202		
		205	0,02035	0,75
15	Kupferlegierung	741		
		732	0,07365	0,60
			Mittelwert	0,93

Nach dem Abkühlen wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung in einem Meßkölbchen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Die Farbintensität des gewonnenen Nickeldimethylglyoxims ergab bereits Anhaltungspunkte bezüglich des zu erwartenden Nickelgehaltes. Dementsprechend wurde der Inhalt des Meßkölbchens gewählt. Der Nickelgehalt dieser Lösung wurde nun colorimetrisch bestimmt.

Nach der hier beschriebenen Methode wurden nun verschiedene Eisenerze, Schwefelkiese usw. auf ihren Nickelgehalt untersucht. In der Tabelle IV (S. 416) sind Beleganalysen zusammengestellt. Von jeder Probe wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und die beiden Werte angegeben. Die in Prozenten angegebene Nickelmenge ist der Mittelwert aus den beiden Bestimmungen. In den Proben 1, 3, 9 und 11 wurde kein Nickel gefunden. Bei den Proben 8 und 12 war die gefundene Nickelmenge kleiner als 10 γ und ließ sich nach der hier verwendeten colorimetrischen Methode nicht mehr quantitativ bestimmen. Es wurde daher die Nickelmenge mit kleiner als 0,001% angegeben.

Ausblick.

Zum Schluß sollen noch die weiteren Möglichkeiten des Ausbaues der Methode erörtert werden. Dieser kann nach zwei Richtungen hin erfolgen.

1. Steigerung der Empfindlichkeit der Methode, um eine quantitative Bestimmung noch kleinerer Nickelmengen zu ermöglichen.

2. Anwendung der Methode zur Nickelbestimmung auch neben großen Mengen anderer Elemente außer Eisen.

Zu 1. Da die Farbintensität einer Nickelsulfidlösung von bestimmter Konzentration eine gegebene Größe ist, kann eine Empfindlichkeitssteigerung des colorimetrischen Nachweises nur durch eine Verkleinerung des Volumens der Colorimetergefäße und damit der für die Untersuchung benötigten absoluten Nickelmenge erreicht werden. Diesbezügliche Versuche, die üblichen, etwa 10 *ccm* fassenden Colorimetergefäße durch Mikrocolorimetergefäße von etwa 1 *ccm* Inhalt und Mikroeintauchstäbchen zu ersetzen, ergaben noch keine befriedigenden Ergebnisse. Es fällt nämlich sehr schwer, bei Bestimmung von Nickelmengen von etwa 3—10 γ die Einschleppung von Fremdmetallspuren, die den colorimetrischen Vergleich bereits stark gefährden bzw. zu größeren Fehlern Anlaß geben, auszuschließen. Hier sei angeführt, daß alles Eisen aus dem Dimethylglyoximniederschlag auf etwa 0,05 γ verläßlich entfernt werden müßte. Da die verwendeten Papierfilter aber schon von der Fabrikation her Spuren von Eisen enthalten, muß diese Schwierigkeit erst überwunden werden.

Eine weitere Verfeinerung der colorimetrischen Bestimmung des Nickels ist nach der Methode von A. P. Rollet[1]) zu erwarten, deren Grund-

[1]) Compt. rend. **183**, 212 (1926); vgl. diese Ztschrft. **86**, 252 (1931).

lagen von F. Feigl[1]) stammen. Diese beruht darauf, daß Nickelsalzlösungen mit Ammoniumhypobromit und Dimethylglyoxim eine stark rot gefärbte Lösung bilden, die nach Feigl Nickel IV-dimethylglyoxim enthält. Die Farbstärke dieser Lösung ist bei gleichem Metallgehalt noch etwa 2—3mal größer als die der Sulfidlösung. Auch könnte bei Anwendung dieser Methode der anfallende Dimethylglyoximniederschlag wohl ohne vorhergehende Veraschung der Colorimetrierung zugänglich gemacht werden.

2. Was die Anwendung der beschriebenen Methode zur Abtrennung kleiner Nickelmengen auch von anderen Metallen als Eisen und ihre Bestimmung anlangt, ist zu sagen, daß sich diese mit großer Wahrscheinlichkeit auch zur Trennung von Chrom und Aluminium eignen dürfte, da diese beiden Metalle die Ferricyanidfällung ebensowenig stören als Eisen. Chrom läßt sich übrigens vor der Fällung in Chromat überführen. Ebensowenig schaden kleine Mengen von Zink, Kupfer, Mangan und Kobalt, die als Ferricyanide mitgefällt werden, da die folgende Abtrennung des Nickels mit Dimethylglyoxim spezifisch ist. Größere Mengen von Kupfer sind aber sicherheitshalber vor der Fällung elektrolytisch zu entfernen. Bei Anwesenheit der erwähnten zweiwertigen Metalle wird man sich mit dem Zinkzusatz an der unteren Grenze halten, da sich ja auch diese Metall-Ionen wegen des mit dem Nickel-Ion nahezu gleichen Ionenradius als Spurenfänger für das Nickel eignen werden. Nicht anwendbar wird die Methode selbstverständlich aber bei Anwesenheit großer Mengen der erwähnten zweiwertigen Metalle. Dagegen ist das Verfahren zur Bestimmung kleiner Nickelmengen in Magnesiumsilicaten sehr gut geeignet, da nach Entfernung der Kieselsäure durch Flußsäure und Schwefelsäure das Nickel trotz Anwesenheit von großen Mengen an Magnesium (und Calcium) durch Zink und Ferricyanid fällbar ist. Somit scheint die hier beschriebene Methode zur Bestimmung kleinster Nickelmengen ein brauchbares Werkzeug, namentlich für die geochemische Forschung, zu werden.

Die beschriebene Methode erweist sich außerdem insofern als fruchtbar, als sie auch deutlich den Weg für die Ausarbeitung von Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer, Kobalt und Mangan weist. Diese Metalle lassen sich höchstwahrscheinlich ebenfalls zusammen mit Zinkferricyanid quantitativ fällen und aus der Lösung des geglühten Niederschlages im Falle des Kupfers und Kobalts mit passenden spezifischen Reagenzien abscheiden und colorimetrisch weiterbestimmen. Im Falle des Mangans würde sich die colorimetrische Bestimmung besonders einfach gestalten, da der Mangangehalt des Niederschlages leicht in Permangansäure überführbar ist, die dann ohne Schwierigkeiten ohne Abtrennung vom Zink und Eisen meßbar ist. Kobalt läßt sich ebenfalls, wie

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 758 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**, 176 (1925).

orientierende Versuche ergeben haben, als kolloides Sulfid colorimetrieren. Dabei ist es von Vorteil, daß die kolloide Kobaltsulfidlösung bei gleichem Metallgehalt etwa 3mal farbstärker ist als eine Nickelsulfidlösung. Der colorimetrischen Kobaltbestimmung würde daher eine noch größere methodische Güte zukommen als der hier beschriebenen Nickelbestimmung. Dasselbe gilt für die colometrische Manganbestimmung als Permanganat, die ebenfalls Mangankonzentrationen bis herab zu 1 γ Mn/*ccm* bei 50 *mm* Schichthöhe zu bestimmen erlaubt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine mikroquantitative Bestimmungsmethode zur Erfassung kleiner Nickelmengen der Größe 3.10^{-5} bis 10^{-4} *g* neben der etwa 1000—15000fachen Menge an Eisen beschrieben.

2. Die Methode gründet sich darauf, daß das Nickel, zusammen mit dem zugesetzten Zink als Spurenfänger, in schwach salzsaurer, Ammoniumfluorid enthaltender Lösung als Ferricyanid quantitativ gefällt und aus diesem Nickelkonzentrat das Nickel mit Hilfe von festem Dimethylglyoxim abgeschieden wird.

3. Das von den Begleitern (Eisen, Zink) abgetrennte Nickel wird als Nickelsulfid colorimetrisch bestimmt.

4. Die Methode, die zur Bestimmung kleinster Nickelmengen in Eisenerzen und sonstigen eisenreichen Stoffen entwickelt worden ist, gestattet, die erwähnten Nickelmengen mit einem Fehler von etwa 1% zu bestimmen.

5. Auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode und ihres Prinzips zur Bestimmung von kleinen Nickelmengen neben anderen, in großer Menge vorhandenen Begleitelementen als Eisen und zur Bestimmung von Spuren von Mangan, Kobalt und Kupfer wird hingewiesen.

Leoben, am 28. Mai 1938.

Schwefelbestimmung im Nickel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.

Von

Werner Düsing und Klaus Winckelmann.

Mitteilung aus der Versuchs-Abteilung der Osram G. m. b. H., Kommanditgesellschaft, Werk A, Berlin.

[Eingegangen am 18. Juni 1938.]

Es bestand der Wunsch, ein Verfahren zur Verfügung zu haben, das gestattet, den Schwefel im Nickel ebenso schnell und zuverlässig zu bestimmen, wie es im Roheisen und Stahl schon seit langem möglich ist. Da sowohl in vielen anderen als auch in den hiesigen Laboratorien bei Reihenuntersuchungen die Schwefelbestimmungen in Eisen und Stahl nach dem

Verfahren von C. Holthaus[1]) vorgenommen werden, schien es am zweckmäßigsten, diese Methode auch auf die Schwefelbestimmung im Nickel auszudehnen. Dabei sollte der Einfachheit halber möglichst dasselbe Gerät, das für die Schwefelbestimmung im Eisen benutzt wird, z. B. der Schwefelbestimmungsapparat von Ströhlein[2]), Verwendung finden. Unter welchen Bedingungen das gelingt, wird in dieser Arbeit beschrieben.

Die Grundlage der Schwefelbestimmung in Roheisen und Stahl nach Holthaus ist folgende: die Metallprobe wird bei etwa 1200° C im Sauerstoffstrom verbrannt; dann wird das entstandene Schwefeldioxyd in Wasserstoffsuperoxydlösung zu Schwefeltrioxyd oxydiert und alkalimetrisch bestimmt.

Bei der Übertragung dieses bei Eisen gut und sicher arbeitenden Verfahrens auf Nickel treten zunächst erhebliche Schwierigkeiten auf. Selbst wenn man bei der Verbrennung Bleidioxyd als Zuschlag verwendet, so wie es bei der Kohlenstoffbestimmung im Nickel üblich ist[3]), werden bei einer Verbrennungstemperatur von 1200 bis 1250° C nur geringe Mengen des im Nickel enthaltenen Schwefels frei, wie einige Vorversuche gezeigt haben. Da ferner bekannt ist, daß bei diesen Temperaturen metallisches Nickel sehr leicht Schwefel aufnimmt[4]), wären weitere Versuche der oben angedeuteten Art zwecklos gewesen.

Nach Kassler[3]) soll die Schwefelbestimmung in Nickel nach dem Verbrennungsverfahren bei 1250° C und einer Verbrennungszeit von 5 Min. ausführbar sein. Später gibt derselbe Verfasser[5]) an, daß die Bestimmung bei 1350° C ohne Zuschlag auszuführen ist. Die Verbrennung erfordert dann mindestens 6 Min. Bei einem Zuschlag von Ferrovanadin soll die Verbrennung in etwa 3 Min. beendet sein. Abgesehen davon, daß wir diese Ergebnisse, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, nicht bestätigen konnten, ist es unangenehm, die Verbrennungen bei 1350° C vornehmen zu müssen, da sowohl die Porzellanrohre als auch die Silitstäbe des Verbrennungsofens bei so hoher Temperatur allzu starken Verschleiß zeigen. Es mußte also ein Verfahren gefunden werden, das

1. höchstens eine Temperatur von 1250° C erfordert und
2. sämtlichen Schwefel durch Verbrennen im Sauerstoffstrom als Schwefeldioxyd frei werden läßt, so daß das bei Stahl und Eisen gebrauchte Gerät von Ströhlein auch für die Schwefelbestimmungen im Nickel verwendet werden kann.

Nun ist von der hüttenmännischen Gewinnung des Nickels her bekannt, daß das die Sprödigkeit des Nickels verursachende Nickelsulfür

[1]) Stahl u. Eisen **44**, 1514 (1924); vgl. diese Ztschrft. **84**, 50 (1931). — [2]) Ströhlein & Co., Düsseldorf. — [3]) J. Kassler, Die chemische Analyse XXXI, Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl u. Ferrolegierungen, S. 4 u. 130 (1932). — [4]) R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, IV, 3. Abtlg., 4. Teil, S. 379 (1937). — [5]) Chem.-Ztg. **57**, 573 (1933).

durch Zusatz von Mangan zerstört wird[1]). Es blieb also zu untersuchen, ob Mangan das geeignete Zuschlagmittel für Nickel ist, um dessen Schwefel quantitativ zu erfassen. Benutzt wurden für die Versuche zwei Nickelsorten. Als richtig angenommen wurden die Schwefelwerte, die nach dem klassischen aber zeitraubenden gravimetrischen Verfahren[2]) durch Auswägen von Bariumsulfat erhalten wurden. Danach enthielt Nickel I 0,011 und Nickel II 0,021% Schwefel. Verglichen wurden diese Werte mit Ergebnissen, die auf folgende Weise gewonnen wurden:

1. nach dem Entwicklungsverfahren[3]),
2. durch Verbrennung im Sauerstoffstrom,
   a) ohne Zuschlag bei 1350° C,
   b) mit Ferrovanadin als Zuschlag bei 1350° C,
   c) mit Mangan als Zuschlag bei 1200—1250° C.

Nickel I.

Verfahren		1 % S	2 % S	3 % S	4 % S
Fällung des Schwefels als Bariumsulfat		0,011	0,012	0,011	—
Entwicklungsverfahren		0,011	0,011	0,010	—
Verbrennung im Sauerstoffstrom	ohne Zuschlag (1350° C)	0,004	0,006	0,008	—
	mit Ferrovanadin*) (1350 C)	0,003	0,008	—	—
	mit Mangan*)	0,010 (1200° C)	0,010 (1200° C)	0,011 (1250° C)	0,011 (1250° C)

*) Nach Abzug der mit Mangan bzw. Ferrovanadin erhaltenen Blindwerte.

Die Zahlentafeln zeigen, daß nach dem Verbrennungsverfahren nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn mit Mangan als Zuschlag bei 1250° C gearbeitet wird. Erwähnt sei noch, daß die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn man zu 0,5 *g* Nickel 1 *g* Mangan als Zuschlag gibt. Größere Einwagen in die gebräuchlichen Schiffchen von 70 *mm* Länge und 10 *mm* Breite und Höhe zu tun, ist nicht ratsam, da eine zu große Menge Substanz einen Teil des Schwefels mechanisch, etwa in sich bildenden Hohlräumen der Schlacke, zurückhalten könnte. Die vollständige Verbrennung dauert bei 1250° C 6 Min.

[1]) W. Köster, Ztschrft. f. Metallkunde **21**, 19 (1929). — [2]) O. Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, S. 89 (1936). — [3]) J. Kassler, Die chemische Analyse XXXI, Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl u. Ferrolegierungen, S. 36 (1932).

Nickel II.

Verfahren		1 % S	2 % S	3 % S	4 % S	5 % S
Fällung des Schwefels als Bariumsulfat . . .		0,021	0,021	0,019	0,022	0,021
Entwicklungsverfahren .		0,021	0,020	0,022	0,021	—
Verbrennung im Sauerstoffstrom	ohne Zuschlag (1350° C)	0,012	0,011	0,013	—	—
	mit Ferrovanadin*) (1350° C)	0,017	0,012	0,014	—	—
	mit Mangan*)	0,020 (1230° C)	0,022 (1240° C)	0,022 (1250° C)	0,021 (1250° C)	—

*) Nach Abzug der mit Mangan bzw. Ferrovanadin erhaltenen Blindwerte.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren angegeben, nach dem es möglich ist, eine Schnellbestimmung des Schwefels im Nickel entsprechend der Schwefelbestimmung im Eisen nach Holthaus durch Verbrennen im Sauerstoffstrom durchzuführen. Die Verbrennungstemperatur beträgt 1250° C. Notwendig ist ein Zuschlag von Mangan.

Das Orcinaurin als Fluorescenzindikator.

Von

J. Jónás und L. Szebellédy.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Kgl. Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

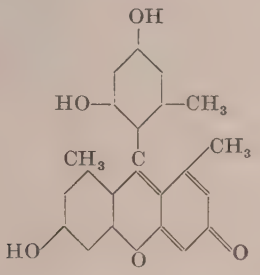
[Eingegangen am 13. April 1938.]

Das Orcinaurin wird aus Orcin mit Hilfe von Chloroform und Lauge dargestellt. Das Reaktionsprodukt ist ein roter Farbstoff, der starke grüne Fluorescenz aufweist.

H. Schwarz[1]) untersuchte diese Reaktion und isolierte den stark fluorescierenden Farbstoff, den er Homofluorescein nannte, aus dem Reaktionsgemisch. M. Nencki[2]) stellte aus Orcin mit Hilfe von Ameisensäure und Zinkchlorid einen Farbstoff dar, der nach der Feststellung von E. Grimaux[3]) mit dem von Schwarz[1]) dargestellten Farbstoff identisch

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **13**, 543 (1880). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **25**, 277 (1882). — [3]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **5**, 465 (1891).

war. In der Literatur ist der Farbstoff unter dem Namen Orcinaurin bekannt; es wird ihm folgende Konstitution zugeschrieben, die jedoch nicht allgemein angenommen ist:



Beilstein Syst. Nr. 2560

Schwarz verwertete diese farbstoffbildende Eigenschaft des Orcins weiterhin als qualitative Reaktion zum Nachweis des Orcingehaltes von gewissen Flechtenarten. In der analytischen Literatur ist die Schwarzsche Reaktion unter dem Namen Homofluoresceinprobe bekannt. Sie wird auf folgende Art ausgeführt: Der auf Orcin zu untersuchende Stoff wird in einigen Kubikzentimetern Wasser gelöst, die Lösung mit 1 Tropfen Chloroform und ungefähr 0,1 *g* Natriumhydroxyd versetzt und schwach erwärmt. In der warmen Flüssigkeit ist die Kondensation nach etwa $^1/_2$ Min. beendet. Die entstandene, lebhaft rot gefärbte Lösung fluoresciert schon bei diffusem Sonnenlicht grün, in filtriertem ultravioletten Licht leuchtet sie lebhaft grünlichgelb. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches nimmt die Intensität der Fluorescenz ab.

Das Orcinaurin, dessen Fluorescenz lebhaft grün ist und schon durch Sonnenlicht und elektrisches Glühlampenlicht angeregt wird, zeigt in filtriertem ultravioletten Licht keinen genügend scharfen Farbumschlag, weil es, wenn auch schwach, in saurer Lösung ebenfalls leuchtet. Bei gewöhnlicher Beleuchtung ist jedoch die schwache Fluorescenz der sauren Lösung nicht bemerkbar und die lebhafte grüne Fluorescenz tritt sehr ausgesprochen nur um den p_H-Wert 7 herum auf. Das Orcinaurin erweist sich also als geeigneter Fluorescenzindikator, zu dessen Verwendung nicht einmal eine analytische Quecksilberlampe nötig ist, weil auch das Sonnenlicht und das elektrische Glühlampenlicht reichlich diejenigen Strahlen enthalten, die seine Fluorescenz anregen.

Bei gewöhnlichem Licht zeigen 0,4 γ Orcinaurin in 5 *ccm* alkalischer Lösung noch eine gut wahrnehmbare grüne Fluorescenz. Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins bei Tageslicht beträgt also 0,4 γ, die Grenzkonzentration 1:12500000.

Wir untersuchten nun, wie die verschiedenen Anionen und Kationen

die Sichtbarkeitsgrenze des Orcinaurins beeinflussen. Die Untersuchungen führten wir genau wie bei der Chininsäure durch[1]).

A. Untersuchungen in saurer Lösung bei filtriertem ultravioletten Licht.

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Indikators neben den am häufigsten vorkommenden Anionen.

Anionen	SO_4'' γ	PO_4''' γ	BO_3''' γ	Cl' γ	Br' γ	J' γ	SCN' γ	NO_3' γ	MoO_4'' γ
Sichtbarkeitsgrenze des Orcinaurins .	2	2	2	2	6	10	8	2	2

b) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Indikators neben den am häufigsten vorkommenden Kationen.

Kationen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins γ	Kationen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins γ
$Pb^{\cdot\cdot}$	2	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	4000
$Ag^{\cdot}$	2	$Mn^{\cdot\cdot}$	4
$Hg^{\cdot}$	2	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	2
$Hg^{\cdot\cdot}$	2	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	2
$Cu^{\cdot\cdot}$	2	$Zn^{\cdot\cdot}$	2
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	2	$Ca^{\cdot\cdot}$	2
$Cd^{\cdot\cdot}$	2	$Sr^{\cdot\cdot}$	2
$As^{\cdot\cdot\cdot}$	2	$Ba^{\cdot\cdot}$	2
$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	10	$Mg^{\cdot\cdot}$	2
$Sn^{\cdot\cdot}$	10	$Na^{\cdot}$	2
$Co^{\cdot\cdot}$	2	$Li^{\cdot}$	2
$Ni^{\cdot\cdot}$	2	$K^{\cdot}$	2
$Fe^{\cdot\cdot}$	2		

c) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins in verschiedenen Säuren.

	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins γ
n-Schwefelsäure . . .	1,0
n-Essigsäure.	1,0
n-Salzsäure	10,0
n-Salpetersäure . . .	1,0

[1]) Diese Ztschrft. **113**, 266 (1938).

B. Untersuchungen in alkalischer Lösung bei filtriertem ultravioletten Licht.

a) Die Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins neben den am häufigsten vorkommenden Anionen.

Anionen	SO_4''	PO_4'''	BO_3'''	Cl'	Br'	J'	SCN'	NO_3'	MoO_4''	—
	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ
Sichtbarkeitsgrenze des Orcinaurins .	0,02	0,04	0,06	0,06	0,12	0,4	0,3	0,02	0,05	0,01

b) Die Sichtbarkeitsgrenze des Orcinaurins neben den amminbildenden Kationen.

Kationen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins γ
Ag-Ammin	0,05
Cu- „	20
Cd- „	0,05
Co- „	10
Ni- „	1
Zn- „	0,01

c) Die Sichtbarkeitsgrenze des Orcinaurins neben den Anionen der amphotheren Verbindungen.

Amphotere Verbindungen	Sichtbarkeitsgrenze der Fluorescenz des Orcinaurins γ
$Pb(OH)_2$	0,1
$As(OH)_3$	0,05
$As(OH)_5$	0,05
$Sb(OH)_5$	0,05
$Zn(OH)_2$	0,05
$Al(OH)_3$	0,1
$Cr(OH)_3$	0,1

Bei den Versuchen stellte sich also heraus, daß die Wirkung der am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen auf Orcinaurin als Fluorescenzindikator ganz gering ist.

Das Fluorescenz-Farbumschlagsintervall des Orcinaurins liegt beim p_H-Wert 6,5—8.0. Ist der p_H-Wert der Lösung kleiner als 6,5, so fluoresciert das Orcinaurin bei gewöhnlicher Beleuchtung nicht. Vom p_H-Wert 6,5—8 tritt die immer stärker werdende grüne Fluorescenz des Orcinaurins

auf. In ultraviolettem Licht ist diese Fluorescenz nicht grün, sondern grünlich gelb und ist bereits in saurer Lösung wahrnehmbar; sie wird dann mit der Abnahme der Wasserstoff-Ionen-Konzentration allmählich immer stärker. Die grüne Fluorescenz, die bei gewöhnlichem Licht beobachtet wird, tritt mit Abnahme der Wasserstoff-Ionen-Konzentration nicht allmählich auf, sondern kommt mit einem scharfen Übergang zum Vorschein.

Die folgenden Versuchsreihen wurden mit Orcinaurin als Fluorescenzindikator bei gewöhnlicher Beleuchtung durchgeführt.

Die Indikatorlösung war eine 0,03%ige Lösung von Orcinaurin in Wasser. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit farblos, so wird empfohlen, zu 100 *ccm* 0,06 *ccm* (20 γ Orcinaurin) zu verwenden. Ist die zu titrierende Flüssigkeit gefärbt, so sollen zu 100 *ccm* 3 *ccm* Indikatorlösung (1000 γ Orcinaurin) verwendet werden.

A. Titrationen in farblosen Flüssigkeiten.

Einwage	Angewendeter Indikator	
	Orcinaurin	Methylrot
	Verbrauchte 0,1 n-Natronlauge	
	ccm	*ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure	20,12	20,10
	20,12	20,10
	20,13	20,10
	20,14	20,12
	20,14	20,10
	20,12	20,11
Mittelwert	20,13	20,10

B. Titrationen in mit „Methylenblau" gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1-Natronlauge neben folgenden Mengen des blauen Farbstoffs in *mg*			
	0 *mg* *ccm*	0,5 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure	—	20,13	20,13	20,15
	—	20,12	20,15	20,15
	—	20,13	20,15	20,12
	—	20,14	20,14	20,14
	—	20,12	20,13	20,12
	—	20,12	20,13	20,11
Mittelwert	20,13	20,13	20,14	20,13
Δ	—	$\pm$ 0,00	+ 0,01	$\pm$ 0,00

C. Titrationen in mit „Columbiabraun R“ gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Natronlauge neben folgenden Mengen des braunen Farbstoffs in *mg*									
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	3 *mg* *ccm*	4 *mg* *ccm*	5 *mg* *ccm*	10 *mg* *ccm*	15 *mg* *ccm*	20 *mg* *ccm*	30 *mg* *ccm*	40 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure	—	20,12	20,13	20,14	20,12	20,10	20,10	20,10	20,09	20,12	20,11
	–	20,14	20,12	20,12	20,12	20,12	20,10	20,11	20,09	20,09	20,11
	–	20,14	20,14	20,13	20,11	20,11	20,11	20,12	20,10	20,09	20,12
	–	20,12	20,12	20,14	20,12	20,10	20,10	20,11	20,10	20,10	20,10
		20,12	20,12	20,14	20,12	20,12	20,11	20,11	20,11	20,11	20,11
	—	20,11	20,12	20,12	20,10	20,11	20,11	20,12	20,11	20,11	20,10
Mittelwert:	20,13	20,13	20,13	20,13	20,12	20,11	20,11	20,11	20,10	20,10	20,11
△		0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02

D. Titrationen in mit „Tartrazin XX“ gefärbten Lösungen.

Einwage	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-Natronlauge neben folgenden Mengen des gelben Farbstoffs in *mg*								
	0 *mg* *ccm*	1 *mg* *ccm*	2 *mg* *ccm*	3 *mg* *ccm*	4 *mg* *ccm*	5 *mg* *ccm*	10 *mg* *ccm*	15 *mg* *ccm*	20 *mg* *ccm*
20 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure	—	20,15	20,15	20,12	20,14	20,15	20,15	20,17	20,15
	–	20,15	20,15	20,15	20,12	20,14	20,13	20,15	20,15
	–	20,13	20,12	20,14	20,15	20,15	20,13	20,15	20,17
		20,13	20,14	20,13	20,13	20,13	20,14	20,14	20,15
		20,12	20,13	20,15	20,15	20,14	20,15	20,17	20,17
	– –	20,14	20,14	20,15	20,15	20 14	20,14	20,15	20,17
Mittelwert:	20,13	20,14	20,14	20,14	20,14	20,14	20,14	20,16	20,16
△	—	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,03

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß das Orcinaurin die Eigenschaften eines Fluorescenzindikators besitzt.

2. Die am häufigsten vorkommenden Anionen und Kationen beeinflussen die Fluorescenz des Orcinaurins kaum, was bei seiner Anwendung als Indikator ein günstiger Umstand ist.

3. Das Farbumschlagsintervall der Fluorescenz des Orcinaurins liegt beim p_H-Wert von 6,5—8,0; es ist also bei der Titration von starken Säuren und starken Basen anwendbar.

4. Es wurde festgestellt, daß das Orcinaurin zur Titration von stark gefärbten Lösungen geeignet ist.

5. Es ist für die Praxis von Bedeutung, daß man mit Orcinaurin als Indikator auch ohne analytische Quarzlampe stark gefärbte Lösungen titrieren kann.

Gravimetrische Naphthol-Bestimmung mittels Formaldehyds.

Von

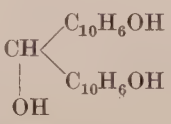
A. Castiglioni.

[Eingegangen am 14. Mai 1938.]

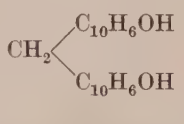
Im Verlauf von Versuchen zur Schaffung einer gewichtsanalytischen Bestimmungsmethode für α- und β-Naphthol mittels Formaldehyds hatte ich Gelegenheit, einige Beobachtungen über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Naphtholen zu machen, über die ich schon berichtet habe[1]).

So habe ich hervorgehoben, daß, wenn man das α-Naphthol in Gegenwart von konz. Salzsäure mit Formaldehyd reagieren läßt, man einen rotbraunen Niederschlag erhält, dessen Zusammensetzung der des Dinaphtholcarbinols (I),

I

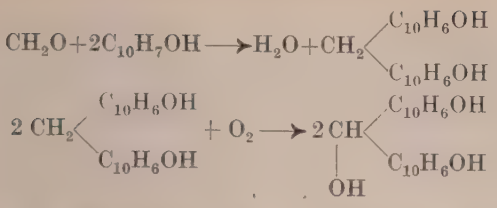


II

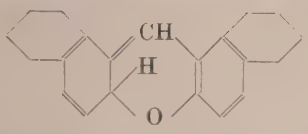


des Oxydationsproduktes von Dinaphtholmethan (II) entspricht, das sich zuerst durch Einwirkung von Formaldehyd auf das α-Naphthol in folgender Weise bildet:

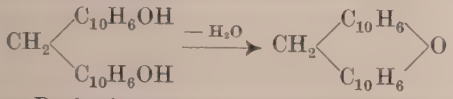
[1]) Gazz. chim. ital. **67**, 324 (1937).



Aus β-Naphthol hingegen erhält man bei ähnlicher Behandlung einen rosafarbigen Niederschlag mit einem Stich ins Veilchenblaue, der aus einem Isomeren des α-β-Dinaphthopyrans besteht. Dieses schmilzt bei 185°; K. Dziewoński und St. Pizoń[1]) schreiben ihm die nachstehende Formel zu.



Von dieser Verbindung kann man annehmen, daß sie von dem in erster Linie entstehenden Dinaphtholmethan herrührt und durch Austritt eines Moleküls Wasser in nachstehender Weise gebildet wird.



Auf Grund solcher Beobachtungen habe ich eine Methode zur Bestimmung der Naphthole mittels Formaldehyds ausarbeiten können, worüber ich nachstehend berichte.

Es wurde von gewogenen Mengen Naphthol ausgegangen, die in der geringst möglichen Menge 95%igen Alkohols gelöst; die Lösung wurde dann bis zu einem bestimmten Volumen mit Wasser verdünnt. Zu einem Teil der so hergestellten, völlig klaren Lösung fügte man Formaldehyd und konz. Salzsäure hinzu und ließ das Gemisch dann auf einem siedenden Wasserbad stehen. Beim Beginn des Erhitzens fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich dann allmählich rotbraun bzw. rosa färbte, je nachdem es sich um α- oder um β-Naphthol handelte. Nach dem anfangs von mir erwähnten Reaktionsschema kann man annehmen, daß die Abscheidung des weißen Niederschlages der ersten Reaktionsphase (d. h. der Bildung des Dinaphtholmethans) entspricht, während der darauffolgende Übergang zur Rotbraun- oder zur Rosafärbung mit der weiteren Umwandlung des Dinaphtholmethans in Dinaphtholcarbinol bzw. α, β-Dinaphthopyran einhergeht. Diese zweite Reaktionsphase kann man nach ungefähr dreistündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade als vollständig betrachten, worauf der Niederschlag getrocknet und gewogen

[1]) Bull. internat. acad. polon. Sci. Ser. A, S. 566 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105, I, 3593 (1934)**.

werden kann. Aus dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags errechnet man dasjenige des Naphthols, wobei man berücksichtigt, daß es aus Dinaphtholcarbinol besteht, wenn α-Naphthol, und aus α, β-Dinaphthopyran, wenn β-Naphthol vorliegt. Falls nicht schon vorher bekannt ist, um welches von den beiden Naphtholen es sich handelt, so kann man dies bei Beendigung der analytischen Bestimmung feststellen, nachdem man den erhaltenen Niederschlag gewogen und einen Teil desselben in konz. Natronlauge gelöst hat. Sobald eine blaue Färbung eintritt, bedeutet dies, daß es sich um α-Naphthol handelt, denn diese Eigenschaft ist charakteristisch für das Produkt der Kondensation des α-Naphthols mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure[1]). Wenn eine solche Färbung nicht zum Vorschein kommt, liegt β-Naphthol vor. Dagegen ist die Methode im Falle einer Mischung beider Naphthole nicht anwendbar.

Nachstehend werden einige bei der Bestimmung der beiden Naphthole erzielte Resultate wiedergegeben:

Gegeben *g*	Gefunden *g*	Differenz *g*
0,5894	0,5896	+ 0,0002
0,0236	0,0237	+ 0,0001
0,5436	0,5433	+ 0,0003
0,1254	0,1253	— 0,0001
0,0741	0,0742	+ 0,0001

Bei den analytischen Bestimmungen kann man folgendermaßen vorgehen: Zu etwa 50 *ccm* der das Naphthol enthaltenden Lösung setzt man 20 *ccm* einer 40%igen Lösung von Formaldehyd und 10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu und läßt die Mischung ungefähr 3 Stdn. auf dem Wasserbad stehen. Der Niederschlag wird gesammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht des Niederschlags berechnet man dasjenige des Naphthols, wobei man berücksichtigt, daß zwei Moleküle α-Naphthol einem Molekül Dinaphtholcarbinol, und zwei Moleküle β-Naphthol einem Molekül α, β-Dinaphthopyran entsprechen.

Die Methode kann wegen der Einfachheit ihrer Ausführung in vielen Fällen der Laboratoriumspraxis Anwendung finden.

Turin, Institut für Warenkunde der Königlichen Universität.

[1]) J. Breslauer u. A. Pictet, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 3786 (1907). Wenn Formaldehyd in Gegenwart von Natronlauge heiß auf das α-Naphthol einwirkte, habe ich manchmal direkt eine intensiv blaue Färbung erhalten. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, die nötigen Bedingungen festzulegen, um mit Sicherheit stets eine solche Färbung zu erzielen, die für eine rasche colorimetrische Bestimmung des α-Naphthols sowie zur Unterscheidung der beiden Naphthole Anwendung finden könnte.

Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in organischen Verbindungen durch Vakuumverbrennung.

Anwendung dieser Methode in der Bodenanalyse.

Von

N. P. Pentscheff.

[Eingegangen am 13. Juni 1938.]

Wenn man eine mit Kupferoxyd vermengte organische Substanz im Vakuum erhitzt, so erfolgt vollständige Oxydation, wobei aller Kohlenstoff und aller Wasserstoff der Substanz in Kohlendioxyd und Wasser übergehen; enthält die organische Verbindung auch Stickstoff, so entweicht dieser quantitativ in elementarem Gaszustand, wenn man die beim obigen oxydierenden Prozeß erhaltenen Gase in Kontakt mit erhitztem metallischen Kupfer bringt. Aus der Menge der erhaltenen Produkte (Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff) kann dann die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindung ermittelt werden. In den allgemeinen Umrissen ist dieses analytische Prinzip (die sogenannte „Vakuumverbrennung"), wonach die erwähnten Elemente in ein und derselben Probe der zu analysierenden organischen Substanz bestimmt werden, schon längst auf dem Gebiet der organischen Elementaranalyse bekannt; die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden[1]) haben sich jedoch infolge von Schwierigkeiten experimenteller Natur und konservativer Tradition noch nicht in die analytische Praxis eingebürgert und sind daher weiten Kreisen der Chemiker fast unbekannt.

Von der zur Bestimmung der Edelgase in natürlichen Gasgemischen[2]) benutzten Technik ausgehend, habe ich eine neue, genaue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs ausgearbeitet, die ebenfalls auf dem Prinzip der Vakuumverbrennung beruht, sich jedoch in ihrer experimentellen Durchführung wesentlich von den bisherigen Methoden unterscheidet. In ihrer jetzigen Form wurde die neue Methode sowohl auf feste, nicht flüchtige als auch auf gasförmige organische Substanzen angewendet und ebenso zur quantitativen Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs bzw. des Humus und des Stickstoffs in Böden erfolgreich benutzt.

---

[1]) W. Hempel, diese Ztschrft. **17**, 409 (1878). — E. P. Frankland, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1783 (1911); vgl. diese Ztschrft. **53**, 389 (1914). L. Hackspill und G. d'Huart, Ann. Chim. [10] **5**, 96 (1926); vgl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928). — [2]) Ch. Moureu, Journ. Chim. physique **11**, 81 ff. (1913). — A. Lepape, in P. Pascal, Traité de Chimie minérale XII, S. 142 (1934). — N. P. Pentscheff, Compt. rend. **185**, 511 (1927); **186**, 249 (1928); **192**, 691 (1931).

Ausführung der Methode und Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Elementaranalyse.

In ein an beiden Enden offenes dickwandiges Verbrennungsrohr A (Abb. 38) aus Pyrexglas[1]) wird zuerst eine blank reduzierte und im Vakuum erhitzte Spirale aus dichtem Kupfernetz gebracht, dann kommt eine Schicht von ausgeglühtem, drahtförmigen Kupferoxyd, das durch eine kurze Spirale aus oxydiertem Kupfernetz gehalten wird. Nun wird

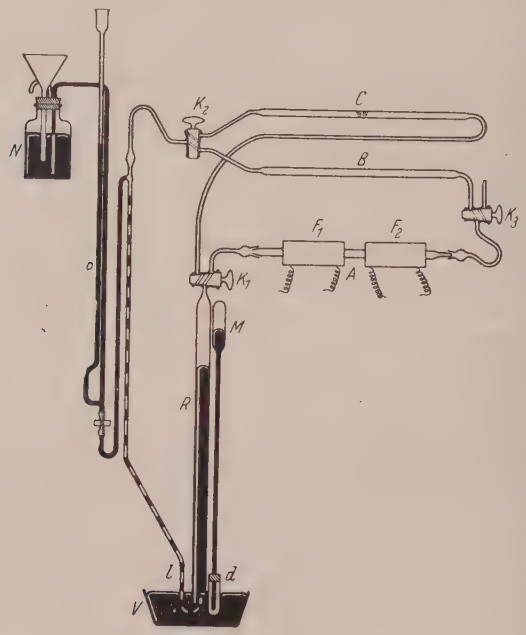


Abb. 38.

in das Rohr auch das Schiffchen eingesetzt, das die mit pulverförmigem Kupferoxyd innig gemischte abgewogene Menge der zu analysierenden Substanz enthält, und schließlich folgen wieder drahtförmiges Kupferoxyd und eine Spirale aus dichtem Kupfernetz. Das so gefüllte Rohr wird mittels gut eingefetteter Schliffe oder mittels Pizzeins mit den übrigen Teilen der Apparatur verbunden; dann wird das ganze System mittels der Sprengelschen Pumpe P evakuiert, wobei man die Hähne K_1, K_2 und K_3 entsprechend einstellt. Für ein rascheres Evakuieren kann auch

[1]) Bei meinen Versuchen war das Rohr 45 *cm* lang und wies einen inneren Durchmesser von etwa 1,2 *cm* auf.

eine Vorpumpe benutzt werden, die man an den Hahn K_3[1]) anschließt. Sobald ein genügend niedriger Druck in allen Teilen des Apparates erreicht ist (von 10^{-2} *mm* bis 10^{-3} *mm* Quecksilber), den man ungefähr an der Höhe der Quecksilbersäule in R in Vergleich mit der Quecksilberhöhe im Barometer M erkennt, präziser jedoch an der Tätigkeit der Sprengelschen Pumpe selbst beobachtet, wird zum Verbrennen geschritten. Das Rohr A wird mittels der elektrischen Öfen F_1 und F_2 gleichzeitig an beiden Enden, wo sich die Kupferspiralen und die Schichten Kupferoxyd befinden, erhitzt. Und erst dann, wenn letztere Rotglut angenommen haben, wird die Erhitzung allmählich auch auf den mittleren, die Substanz enthaltenden Teil übertragen, wobei man die Öfen symmetrisch einander nähert, bis sie sich schließlich berühren. Nach der Geschwindigkeit der Gasentwicklung wird auch die Geschwindigkeit des Erhitzens der Substanz reguliert. Mit Hilfe der Sprengelschen Pumpe werden die erhaltenen Gase einige Male über die erhitzten Schichten von Kupferoxyd, über die Kupferspiralen und über Phosphorpentoxyd, welches sich in B[2]) befindet und die Wasserdämpfe absorbiert, geleitet. Diese Zirkulation sichert die vollkommene Oxydation des Kohlenstoffs der zu analysierenden Substanz zu Kohlendioxyd, die Reduktion des etwa erhaltenen Stickoxyds zu Stickstoff, das Zurückhalten von etwaigen Spuren von Sauerstoff und die vollständige Entfernung des Wassers. Nachdem der Hahn K_1[3]) geschlossen ist, sammelt man das verbleibende Gasgemisch (Kohlendioxyd + Stickstoff) wieder mittels der Sprengelschen Pumpe P in dem Meßrohr R und bestimmt das Volumen bei vermindertem Druck[4]), wobei letzterer an dem Barometer M abgelesen wird. Die Temperatur wird mit Hilfe eines beim Meßrohr angebrachten oder besser im Wasser eines das Rohr umhüllenden Mantels befindlichen Thermometers gemessen. So wird die Summe an Kohlendioxyd und Stickstoff bestimmt.

Zur Entfernung des Kohlendioxyds wird das Gasgemisch einige Male

---

[1]) Jeder der Doppelkanalhähne K_2 und K_3 kann durch je zwei einfache Einkanalhähne ersetzt werden; auf diese Weise können die einzelnen Teile des Apparates bei der erstmaligen Evakuierung gleichzeitig mit der äußeren Vorpumpe verbunden werden. Dieses gemeinsame Verbinden ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, um so weniger, als für jede folgende Analyse nur die Rohre R und A evakuiert werden müssen. — [2]) Phosphorpentoxyd kann auch noch zwischen den Rohren A und R in einem kleinen seitlichen Gefäß untergebracht werden. — [3]) Hierbei verbleibt im Kanal des Hahnes ein wenig Gas, dessen Menge bestimmt werden kann, wenn man das Volumen dieses Kanals und den Druck kennt, bei dem sich der Hahn schließt. Diese Korrektur ist jedoch so gering, daß sie in den meisten Fällen gänzlich vernachlässigt werden kann. — [4]) Der Abweichung des Kohlendioxyds von dem idealen Gaszustande muß nur bei ziemlich niedrigen partiellen Drucken Rechnung getragen werden. Das Meßrohr R wurde mit bekannten Mengen trockener Luft und trockenem Kohlendioxyd kalibriert.

durch das Rohr C hindurchgeschickt, das mit besonders vorbereitetem[1]) Natronkalk und mit Phosphorpentoxyd beschickt ist. Der übriggebliebene, nicht absorbierte Gasrest ist Stickstoff; er wird in R gesammelt und volumetrisch mit Hilfe des Meßsystems RM bestimmt. Die Differenz zwischen dem Volumen des Gemisches Kohlendioxyd + Stickstoff und dem Volumen des reinen Stickstoffs, beide auf Normalzustand bezogen, ergibt das Volumen des Kohlendioxyds unter den gleichen Bedingungen.

Wenn es sich um die Analyse von gasförmigen organischen Verbindungen handelt, wird das Verbrennungsrohr A mit drahtförmigem Kupferoxyd gefüllt, wobei nur an seinem rechten Ende eine Kupfernetz-Spirale angebracht wird. Die Menge der für die Analyse genommenen Probe der zu untersuchenden gasförmigen organischen Substanz wird entweder außerhalb des Apparates mittels einer besonderen Gasbürette gasometrisch ermittelt oder im Meßrohr R, das zu demselben Zweck benutzt werden kann, bestimmt. Es muß hierbei der Abweichung des zu untersuchenden Gases von dem idealen Gaszustand in Verbindung mit dem Druck Rechnung getragen werden. Nachher wird das Verbrennungsrohr erhitzt und das Gas durch entsprechende Drehung des Hahnes K_1 langsam in A eingelassen. Die späteren Manipulationen — Zirkulation der erhaltenen Gase, Sammeln, Messen usw. — werden auf dieselbe Art und Weise vorgenommen, wie bei der Analyse der festen, nicht flüchtigen organischen Substanzen. Es versteht sich von selbst, daß Verbindungen, die mit dem Quecksilber oder mit den zum Schmieren der Hähne und Schliffe benutzten Mitteln reagieren, auf diese Weise nicht analysiert werden können.

Die Genauigkeit der Methode kann aus den Elementaranalysen der Tabelle S. 435 ersehen werden.

Bei der Berechnung der Analysen wurde das neue Atomgewicht des Kohlenstoffs 12,01[2]) benutzt.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die für die Analyse verwendeten Substanzmengen bedeutend geringer als die Mengen, die bei der Elementaranalyse gewöhnlich gebraucht werden; die Wägungen wurden auf Halbmikrowaagen mit einer Genauigkeit bis zu 0,01 *mg* vorgenommen. Benutzt man Mikrowaagen mit einer Genauigkeit bis zu 0,001 *mg* und verringert man entsprechend die Dimensionen aller Teile der Apparatur, so kann das Verfahren auch vollkommen als Mikromethode ausgenutzt werden, wodurch die Geschwindigkeit der Analysen bedeutend gesteigert werden kann.

---

[1]) Gewöhnlicher Natronkalk, entwässert im Vakuum bei 60—80° C. Es wird geplant, Versuche auch mit anderen „trockenen" Absorbenzien vorzunehmen. — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, A, 43 (1937); vgl. diese Ztschrft. **109**, 35 (1937).

	Einwage g	Gefunden	Berechnet
Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	0,05568	% C 16,90 % N 19,67	% C 16,90 % N 19,71
Acetanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$	0,02391	% C 71,14 % N 10,32	% C 71,09
	0,02512	% C 71,10 % N 10,33	% N 10,36
m-Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$	0,04060	% C 42,81 % N 16,50	% C 42,86
	0,04370	% C 42,88 % N 16,53	% N 16,66
Äthan, C_2H_6	—	% C 79,83	% C 79,89
	—	% C 79,89	

Im Vergleich zu den anderen Methoden, die das Prinzip der Vakuumverbrennung ausnutzen, bietet die neue Methode folgende Vorteile:

1. Es besteht die Möglichkeit zum mehrmaligen Durchleiten der Gase durch das Verbrennungsrohr und durch die Absorptionsmittel, und infolgedessen liegen günstigere Bedingungen zu vollständigerem Ablauf der entsprechenden Prozesse vor.

2. Es besteht die Möglichkeit zur Kontrolle, ob die Verbrennung der untersuchten organischen Verbindung richtig und vollständig erfolgt ist, wobei zu diesem Zweck das einmal gemessene Gasgemisch von neuem durch das Verbrennungs- bzw. Absorptionssystem des Apparates durchgeführt und dessen Menge wieder bestimmt werden kann.

3. Es erfolgt eine trockene Absorption des Kohlendioxyds und Messen der Gasvolumina über reinem Quecksilber-Meniskus und in trockenem Zustand; es liegt die Möglichkeit vor zur Bestimmung auch kleiner Gasmengen (Stickstoff) bei vergrößertem Volumen und vermindertem Druck, und zwar in demselben Meßsystem, in dem viel größere Mengen Gas gemessen werden.

4. Es liegt die Möglichkeit zur Analyse von gasförmigen organischen Verbindungen vor.

Weitere Untersuchungen zur Feststellung einer präzisen Technik für die Analyse von festen und flüssigen Verbindungen, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind (ohne daß niedrige Temperaturen verwendet werden müssen), sowie zur Ausnutzung derselben Apparatur für gasometrische Bestimmungen auch des Wasserstoffs [Hinzufügen eines dritten Zirkulationssystems mit Calciumhydrid nach dem

Prinzip von L. Hackspill und G. de Heeckeren[1]) bzw. L. Hackspill und G. d'Huart[2])] sind im Gange.

Anwendung der Vakuumverbrennung zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs und des Stickstoffs in Böden.

Die Vakuumverbrennung nach der neuen Methode kann mit Erfolg in der Bodenanalyse zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs bzw. Humus und des Gesamt-Stickstoffs ausgenutzt werden. Zu diesem Zweck wird die zu analysierende Bodenprobe (gewöhnlich 0,5 bis 1 *g* lufttrockene Erde) durch Zerreiben in einem Achatmörser mit der 12 bis 15fachen Menge pulverförmigen Kupferoxyds innig gemischt und das so bereitete Gemisch in einem großen Porzellanschiffchen in das Verbrennungsrohr gebracht. Da bei der Verbrennung der organischen Bodensubstanzen das mit dem Boden vermengte Kupferoxyd die Hauptwirkung beim Oxydationsprozeß ausübt, so werden die Schichten von drahtförmigem Kupferoxyd, die das Schiffchen umgeben, verhältnismäßig kurz gehalten. Die folgenden Manipulationen sind dieselben wie bei der Verbrennung von reinen festen organischen Verbindungen. Unter diesen Bedingungen verbrennt der organische Bestandteil des Bodens restlos, wie aus folgenden Vergleichsanalysen zweier Böden zu ersehen ist.

	Gefundener organisch gebundener Kohlenstoff	
	nach der neuen Methode %	nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse (Liebig) %
I. Boden	3,82	3,77
II. Boden	2,08	2,05

Wenn der zu analysierende Boden Carbonate enthält, wird der daraus entspringende positive Fehler für das Ergebnis des organisch gebundenen Kohlenstoffs auf dieselbe Art beseitigt wie bei den anderen trockenen Verbrennungsverfahren. Dies wird erreicht, indem man entweder die Bodenprobe vorher mit Phosphorsäure behandelt[3]) oder indem man eine entsprechende Korrektur vornimmt durch Bestimmung der Menge aller Carbonate in einer getrennten Bodenprobe und der der unzersetzten Carbonate nach dem Verbrennen.

[1]) Compt. rend. **177**, 59 (1923); vgl. auch diese Ztschrft. **66**, 307 (1925). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928). — [3]) Der Stickstoff kann trotz dieser Behandlung in derselben Probe bestimmt werden, da der Stickstoffverlust durch Zersetzung von Nitrat bzw. Nitrit wegen der gewöhnlich sehr geringen Menge an solchen vernachlässigt werden kann.

Die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Ergebnisse für den Stickstoffgehalt der Böden beziehen sich nicht nur auf den organisch gebundenen Stickstoff, sondern auch auf den im Boden in Form von Ammoniumsalzen und Nitraten bzw. Nitriten enthaltenen. Hinsichtlich der Ammoniumsalze der gewöhnlichen anorganischen Säuren (Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure) wurde dies unter anderem auch durch folgenden Versuch festgestellt:

Ein Gemisch aus genau abgewogenen Mengen Ammoniumchlorid, -sulfat und -phosphat ($NaNH_4HPO_4 . 4\ H_2O$), dessen tatsächlicher Gehalt anfänglich einzeln bestimmt wurde, habe ich auf Stickstoff auf die beschriebene Weise, jedoch bei Anwesenheit auch von Silberspiralen, untersucht. Das Ergebnis war: Gefunden Stickstoff 12,75 *ccm*; berechnet Stickstoff (nach Gewicht und Reinheit der vermengten Salze) 12,8 *ccm*.

Bezüglich der Nitrate muß folgendes bemerkt werden: Die thermisch schwer zu Stickstoffoxyden zerfallenden Nitrate (besonders Kaliumnitrat), können als solche auf diese Weise nicht mit Erfolg analysiert werden. Vermengt man sie jedoch mit einem Überschuß an reduzierend wirkenden Stoffen oder an Kieselsäure, so geben sie auch unter den Bedingungen der neuen Methode ihren Stickstoff in elementarer Form ab. Dies geht aus Untersuchungen mit Kaliumnitrat, das einem Boden mit bekanntem Stickstoffgehalt zugemengt wurde, hervor; die gefundenen Ergebnisse sind immerhin etwas niedriger als die bekannten Werte, jedoch für die Zwecke der Bodenanalyse vollkommen befriedigend, da die Menge der Nitrate in den Böden im Verhältnis zu der der organischen Stickstoffverbindungen normalerweise sehr geringfügig ist.

Von Interesse ist es, zu sehen, inwieweit die nach der neuen Methode erhaltenen Ergebnisse mit denen nach der Methode von Kjeldahl, die zu diesem Zweck am meisten Anwendung findet, übereinstimmen.

	Gefundener Stickstoff	
	nach der neuen Methode	nach der Methode von Kjeldahl
	%	%
I. Boden	0,329	0,326
II. Boden	0,182	0,180

Zum Schluß werden auch die nach der neuen Methode erhaltenen Resultate dreier Böden aus der Umgebung von Sofia bezüglich des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff und an Stickstoff wiedergegeben:

	Organisch gebundener Kohlenstoff %	Humus %	Stickstoff %
Schwarzer Boden aus Bojourischte	2,293	3,961	0,200
Ackerboden aus der Umgebung des Dorfes Dragalevtzi	4,011	6,928	0,339
Boden aus sumpfigen Wiesen zwischen den Dörfern Kasitschane und Robertowo . . .	3,007	5,193	0,315

Bemerkung: Die Ergebnisse sind auf absolut trockene Böden bezogen; der Humusgehalt ist aus der Menge des organisch gebundenen Kohlenstoffs durch Multiplikation mit dem bekannten empirischen Faktor 1,727 errechnet worden.

Sofia, Institut für analytische Chemie der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Destillation. Einen Beitrag zur Kenntnis der Grundlagen der fraktionierten Destillation hat J. Piazza[1]) geliefert. Es wurde eine neue graphische Methode zur Bestimmung der Zahl der Böden einer Kolonne und zur Bestimmung der Temperatur und der Zusammensetzung der Phasen bei jedem Boden entwickelt. Daran schließt sich eine schnelle annähernde Methode zur Ausfällung der Gleichgewichtskurve für die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung jeder Flüssigkeit und des Dampfes in einem bestimmten Gemisch an. Die Methode beruht auf folgendem Prinzip. Bei einer einfachen Destillation werden jeweils die im Kolben befindliche Flüssigkeitsmenge a, die Menge der zu gewinnenden Komponente b und die Temperatur der siedenden Flüssigkeit und des Dampfraumes bestimmt. Wenn a gegen b graphisch aufgetragen wird, dann ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit in einem Punkte der Kurve gegeben durch $b/a = \text{tang}\,\alpha$, die Zu-

[1]) An. Inst. Investigac. cient. tecnol. **3/4**, 76, 82 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 393 (1936).

sammensetzung des Dampfes durch $d\,b'/d\,a = \tan g\,\beta$. Diese Angaben genügen für die Auswertung in dem oben erwähnten Diagramm.

Ein neuer Destillationsapparat nach W. Świetoslawski[1]) besteht aus mehreren, nebeneinander angeordneten Dephlegmatoren, durch welche die Dämpfe in einem Rohr von unten nach oben, im daneben-liegenden in umgekehrter Richtung hindurchstreichen. Das Kondensat wird aus jedem einzelnen Rohr für sich getrennt durch Tropfenzähler in Auffanggefäße abgelassen. Die letzteren sind vom ersten zum letzten absteigend angeordnet, so daß das Kondensat von einem zum nächsten fließen kann. Sie werden durch Mikrobrenner auf die Siedetemperatur des Kondensats erhitzt; der dabei entwickelte Dampf wird der Dampf-eintrittsstelle des entsprechenden Dephlegmators zugeleitet. Das Gerät kann für stetige und nichtstetige Destillationen verwendet werden.

Auf einen kleinen mehrstufigen Destillierapparat hat F. R. Pratt[2]) aufmerksam gemacht. Die Apparatur besteht aus mehreren miteinander verbundenen Boilern, wobei der Dampf aus dem ersten Siedegefäß unter mäßigem Druck in einer Schlange im zweiten Siedegefäß kondensiert wird. Die dabei abgegebene Wärme dient zur Erzeugung von etwas niedrigerem Druck und so fort.

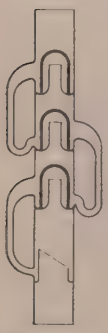


Abb. 39.

Ferner hat R. L. Mobley[3]) eine Serienanordnung von Destillationsapparaten beschrieben. Einzelheiten hierüber sind den der Originalmitteilung beigefügten Abbildungen zu entnehmen.

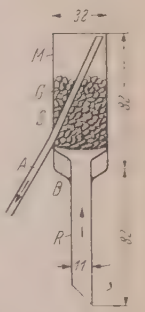


Abb. 40.

Glockenböden für Trennsäulen aus Glas sind von J. H. Bruun[4]) erheblich verbessert worden. Ihre Form ist in Abb. 39 wiedergegeben. Jede der Glocken, die sich in einem Abstand von 40 *cm* befinden, enthält im unteren Rand acht vertikale Schlitze, deren Richtung um etwa 30° gegen die radiale Richtung abweicht. Der aufsteigende Dampf wird daher gezwungen, eine tangentiale Bewegung um die Glocke herum auszuführen. Die Dampfgeschwindigkeit kann bis 65 *cm* Sek. betragen. Die Höhe der Flüssigkeit auf jedem Boden beträgt nur 5 *mm*, so daß die zurückgehaltene Menge sehr gering ist. In einem einzelnen Laboratoriumsgerät können Trennsäulen mit bis zu 100 übereinander befindlichen Böden untergebracht werden.

Ein Aufsatz für Kjeldahl-Destillierkolben nach C. E. Weakley jun.[5]), der dadurch die üblichen Glaskugelaufsätze ersetzen will, besteht aus verzinntem Kupferblech und hat den aus Abb. 40 erkennbaren

[1]) Roczniki Chem. **14**, 614 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**. I. 815 (1936). — [2]) Rev. scient. Instruments **7**. 211 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**. II. 2170 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**. 281 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**. 224 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 367 (1936).

Aufbau. Das Rohr R, das in den Hals des Destillierkolbens hineinragt und mit ihm durch einen Gummistopfen verbunden ist, ist mit dem Mantel M des Aufsatzes zusammengelötet, es trägt oben ein verzinntes Drahtnetz D, auf dem die üblichen als Kolonnenfüllung verwendeten Glaskugeln G liegen. Der Aufsatz ist oben durch einen angelöteten Metalldeckel geschlossen. Das zum Kühler führende Ableitungsrohr A, das dicht unterhalb des Deckels endet, ist bei S in den Mantel eingelötet. Alle Abmessungen in der Zeichnung sind in Millimetern angegeben. Der besondere Vorteil dieses Aufsatzes gegenüber dem üblichen Glaskugelaufsatz liegt darin, daß man ihn bequem befestigen und damit der Einrichtung einen besseren Halt geben kann. Man kann mehrere derartige Aufsätze durch Holzleisten (mit entsprechenden Aussparungen), die durch Langschrauben zusammengehalten werden, zu einer Batterie zusammenschließen.

Auf ein Mikro-Kjeldahl-Destillationsgerät aus Glas, dessen Verbindungsstücke sämtlich verschmolzen sind, hat P. L. Kirk[1]) hingewiesen. Dadurch werden die Fehlermöglichkeiten, die durch Gummiverbindungen[2]) entstehen können, ausgeschaltet.

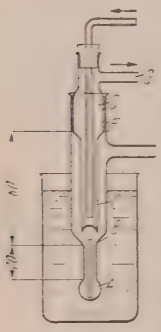


Abb. 41.

Ein Mikrodestillationsapparat nach L. C. Craig[3]), der die Möglichkeit von Mikrosublimationen mit einschließt, beruht auf dem von A. Siwoloboff[4]) erstmalig angegebenen Prinzip (Abb. 41). Er besteht in der Hauptsache aus einem Glasrohr von etwa 17 *mm* Ø, das im unteren Teil zu einer etwa 30 *mm* langen Capillare von etwas über 1 *mm* lichter Weite ausgezogen ist, welche in einer dünnwandigen Kugel A mit 0,25 *ccm* Fassungsvermögen endet. Durch die Capillare ist ein Siedestab B hindurchgeführt, an dessen unteres Ende ein 1 *mm* langes Stück Capillarrohr angeschmolzen ist. Der Kühler C wird mit einem Glasschliff F eingesetzt; er ist durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den ein Glasrohr D bis nahe an den Boden herabführt. Das Kühlwasser tritt durch D ein und fließt bei G ab. Während der Destillation verdichten sich die aufsteigenden Dämpfe am unteren Ende des Kühlermantels, das zwecks Anhaften einer Flüssigkeitsmenge von etwa 0,2 *ccm* einwärts eingestülpt ist. Nach beendeter Destillation wird das Destillat vom Ende des Kühlermantels mit einer Capillarpipette abgenommen, die letzten Reste werden mit einem Lösungsmittel abgespült. Die Vorrichtung wird bis zur angegebenen Höhe in ein Ölbad gebracht, das umgerührt und dessen Temperatur beobachtet wird. Die Temperatur wird langsam gesteigert, bis ein stetiger Strom von Blasen von der Spitze des Siedestabes aus emporströmt. Es hat sich gezeigt, daß in diesem

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**. 223 (1936). — [2]) E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. **92**, 352 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 219 (1936). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 795 (1886).

Zustand der Siedepunkt der Substanz wenige Grad unter der Temperatur des Ölbades liegt. Die Genauigkeit seiner Bestimmung ist die gleiche, wie sie bei dem von Siwoloboff angegebenen Verfahren erhalten wird. Während jeder Destillation können auch beliebig viele einzelne Fraktionen erhalten werden, jedoch tritt eine eigentliche Rektifizierwirkung nicht auf. Eine solche wird nur bei mehrfacher Wiederholung des Verfahrens erhalten.

Ein Gerät zur Verdampfung entzündlicher Lösungsmittel im Laboratorium nach B. Melkon[1]) besteht aus einem mit Ringen abgedeckten und seitlich zum Wärmeschutz mit Asbest ausgekleideten Luftbad aus Blech, das als Heizquelle eine Glühbirne enthält. Diese kann in verschiedenen Stärken eingesetzt und ebenso in senkrechter Richtung verschoben werden. H. Brückner.

Wasserbestimmung. Für die Bestimmung geringer Wassermengen in festen organischen Substanzen haben W. Świetoslawski und S. Miernik[2]) das Universalebulliometer[3]) verwendet. Mit diesem können noch Spuren von Wasser in Stoffen bestimmt werden, die in einem azeotropen Gemisch, wie beispielsweise in Alkohol-Benzol löslich sind. Der untere Teil des Gerätes stellt ein verbessertes Differentialebulliometer[4]) dar, dessen oberer Teil nochmals getrennt für sich geheizt werden kann. In den obersten Kühler ist seitlich mittels eines kleinen Schliffes ein weiterer kleiner Kühler zur Probeentnahme eingesetzt. Gemessen werden in dem Gerät unten die Siede- und die Kondensationstemperatur, oberhalb des ersten Kühlers die Kondensationstemperatur und im zweiten Gerät die Temperaturen des reinen Lösungsmittels. Die Siedetemperatur des azeotropen Gemisches wird durch geringe Wassermengen sehr stark verschoben, es muß daher auf eine vollkommene Wasserfreiheit des Gerätes und des Lösungsmittels geachtet werden. Für die Aufstellung der Eichkurve werden dem trockenen Azeotrop bekannte kleine Mengen Wasser zugegeben, und es wird die Temperaturerniedrigung der obersten Kondensation beobachtet, die bei kleinen Zusätzen der Wassermenge proportional ist. 0,001° Temperaturabfall entsprach bei Zugabe von 10 *g* Benzoesäure einem Wassergehalt derselben von 0,0025%.

Nach weiteren Untersuchungen von W. Świetoslawski, M. Wojciechowski und S. Miernik[5]) enthielten nahezu sämtliche Proben von Benzoesäure (wie die von Merck und von Schering-Kahlbaum) 0,08–0,016% Wasser; in gewöhnlicher Handelssäure fanden sich 0,13%. Für die Prüfung der Eichbenzoesäure des U. S. Bureau of Standards wurde das Untersuchungsgerät um je einen weiteren Kühler und eine Temperaturmeßstelle bereichert. Je 1 *mg* Wasser eine Erniedrigung der Kondensationstemperatur um 0,033°. Die Methode ist also sehr empfindlich.

[1]) Americ. Journ. Pharm. **108**, 95 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1387 (1936). — [2]) Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1935, S. 53; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 595 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **107**, 420 (1936). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 117 (1935). — [5]) Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1935, S. 59; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 595 (1936).

Die Verwendbarkeit der einzelnen Trockenmittel für Exsiccatoren haben H. S. Booth und Lucille Mc Intyre[1]) nachgeprüft. Durch Bestimmung des Abfalls der Wasserdampfsättigung der im Exsiccator enthaltenen Luft ergab sich, daß die gebräuchlichsten Trocknungsmittel Bariumoxyd, Phosphorpentoxyd, Calciumchlorid und Schwefelsäure in der Trocknungsgeschwindigkeit praktisch gleichwertig sind.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes in Glycerin haben C. P. Spaeth und G. F. Hutchison[2]) die Methode von C. A. Rojahn[3]) nachgeprüft und dabei festgestellt, daß mit ihr etwas ungenaue Werte erhalten werden, da die Versuchsbedingungen nur unzureichend festgelegt sind. Einwandfreie Versuchsergebnisse mit relativen Fehlern von weniger als 3% bei Wassergehalten von 0,5—5% bei einer Versuchsdauer von weniger als 2 Stdn. werden dagegen durch Vakuumdestillation bei 100° unter einem Absolutdruck von 2—3 *mm* Quecksilber erhalten. Die Destillation wird in einem Rundkolben vorgenommen; etwa mitgeführte Glycerindämpfe werden von einem in den Kolbenhals eingesetzten Rückflußkühler zurückgehalten. Der Wasserdampf wird in einem mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat gefüllten U-Rohr absorbiert, das mit Glashähnen versehen ist.

Abb. 42.

Bei der Feuchtigkeitsbestimmung von Dynamit und anderen Sprengstoffen hat H. B. Alexander[4]) ein Untersuchungsgerät verwendet (Abb. 42), bei dem die Probe, die etwa 2—3 *g* Wasser enthalten soll, in einem Rundkolben von 500 *ccm* Fassungsvermögen mit 200 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff übergossen wird. Dieser wird langsam (im Verlauf von 3 Stdn.) bis auf einen geringen Rest abdestilliert und in einer Vorlage der in Abb. 42 wiedergegebenen Form aufgefangen. In diesem findet eine Trennung der beiden Phasen statt, worauf die überdestillierte Wassermenge sehr genau abgelesen werden kann. Für die Eichung des Gerätes ist eine Destillation genau abgemessener Wasservolumina erforderlich.

Für die ebullioskopische Bestimmung geringer Wassermengen hat M. Wojciechowski[5]) an Stelle des allgemein gebräuchlichen azeotropen Gemisches Äthylalkohol-Benzol die Verwendung des azeotropen n-Propanol-Toluol-Gemisches vorgeschlagen. Die Siedepunktserniedrigung wird dabei jedoch um etwa 20% geringer.

Einen einfachen Trockenschrank, der es ermöglicht, im Verlauf von 3 Stdn. 50 Proben ausgelaugter Zuckerrüben-Schnitzel bei 110° zu trocknen, hat V. Kořán[6]) beschrieben. H. Brückner.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 148 (1936); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **86**, 146, 240 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 29 (1936). — [3]) Diese Ztschrft. **58**, 433 (1919). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 314 (1936). — [5]) Nature **137**, 707 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2572 (1936). — [6]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **60**, 224 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4820 (1936).

Viscosimetrie. Die verschiedenen bekannten Viscosimetertypen haben hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit zur genauen Viscositätsbestimmung verdünnter organischer Lösungen A. van der Wyk und K.-H. Meyer[1]) miteinander verglichen. Für flüchtige Lösungsmittel hat sich als am geeignetsten das Viscosimeter von L. Ubbelohde[2]) erwiesen, besonders deswegen, weil bei ihm Fehlerquellen, die in dem Gerät oder den Eigenschaften des Lösungsmittels begründet sind, untersucht und ausgewertet werden können. Ferner wird ein Gerät beschrieben, bei dem durch besondere Maßnahmen eine weitgehende Temperatur- und Druckkonstanz sowie eine Vermeidung der Verdunstung von Lösungsmittel gesichert ist. Die relativen Viscositäten können mit einer Genauigkeit bis auf $4 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden.

Das Ubbelohdesche Viscosimeter wurde von E. H. Payne und C. C. Miller[3]) erheblich umgestaltet (Abb. 43). Es besteht nunmehr aus zwei pipettenartigen Kugeln A mit Capillaren B von verschiedenem Durchmesser, die in einem U-förmigen Ölbehälter C enden, der durch die Rohrschlange F gefüllt wird. Das Ganze ist in ein Dampfbad G eingesetzt, dessen Dämpfe in H entstehen und vom Kühler I gekühlt werden, um durch J zum Kochkolben zurückzugelangen. K ist ein elektrischer Heizkörper, D und E dienen als Lüftungsrohre zur Erzeugung des hängenden Flüssigkeitsspiegels. Im Betrieb werden alle Hähne bis auf 1 und 2 geschlossen, durch sanftes Saugen läßt man das zu messende Öl durch 6 in C eintreten, bis das U-Rohr zu zwei Drittel gefüllt ist, worauf 6 geschlossen und der Sog bei 1 unterbrochen wird. Man erwärmt dann das Ganze auf die Temperatur des Dampfbades, schließt 2 und saugt dann das Öl durch 4 oder 5 in die zur Messung in Frage kommende Capillare ein, bis es die kleine Kugel M erreicht hat. Dann öffnet man 3, um den hängenden Flüssigkeitsspiegel zu erzielen, und mißt die Zeit für das Ablaufen des Öls von der Marke x_1 bis zur Marke x_2 beiderseits der Kugel A. Man kann so beliebig viele Bestimmungen hintereinander ausführen, ohne das Öl aus dem Viscosimeter entnehmen zu müssen. Das Gerät wird durch Ablassen des Öls aus 6 und durch Auswaschen mit

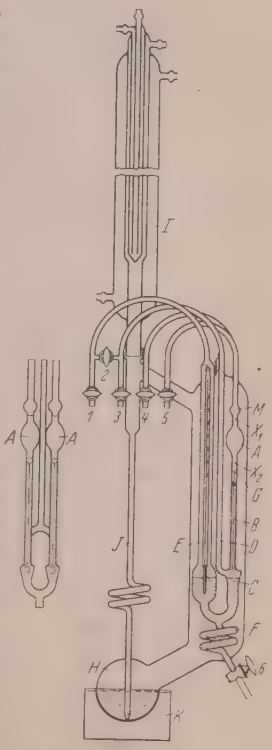


Abb. 43.

[1]) Journ. Chim. physique **32**, 549 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3542 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrift, **98**, 424 (1934); L. Ubbelohde, Zur Viscosimetrie (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 300 (1936).

einer geeigneten niedrigsiedenden Flüssigkeit, die am Boden angesaugt und durch entsprechende Betätigung der Hähne in das gesamte vom Öl benetzte System gebracht wird, gereinigt. Zwei Waschungen genügen; dann spült man das Gerät mit warmer und trockener gefilterter Luft durch.

Für die Bestimmung der Viscosität geringer Ölmengen von 0,5—2 *ccm* haben H. F. Schneider jun. und T. A. Mc Connell[1]) ein Kugelfallviscosimeter ausgebildet. Dieses besteht im wesentlichen aus einer Capillare von 1—2 *ccm* Inhalt, die von einem Wassermantel auf gleichbleibender Temperatur gehalten werden kann. Als Fallkörper in der Capillare dienen Stahlkugeln von 0,237 und 0,548 *g*, deren Falldauer zwischen zwei im Abstand von 90 *mm* auf der Capillare angegebenen Marken beobachtet wird. Bei Falldauern von 8—300 Sek. können Öle mit einer Viscosität zwischen 0,7—25 Poisen untersucht werden. Die Methode fand Anwendung beispielsweise zur Viscositätsmessung von Ölproben ölimprägnierter Papiere.

Die Möglichkeit der Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten nach dem von Helmholtz und Piotrowski[2]) angegebenen Verfahren haben E. N. da C. Andrade und Y. S. Chiong[3]) einerseits und E. N. da C. Andrade und L. Rotherham[3]) andererseits behandelt. Bei dieser Methode wird die Dämpfung der Rotationsschwingung einer im Vakuum bifilar aufgehängten Kugel gemessen, die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Es kann aber auch die Energie festgestellt werden, die notwendig ist, um eine gleichbleibende Schwingungsamplitude aufrecht zu erhalten. Dies erfolgt durch Entladung eines Kondensators mittels zweier Spulen, die auf einen mit dem rotierenden System starr verbundenen Magneten wirken. Ein damit verbundener Spiegel schaltet auf lichtelektrischem Wege in jeder Periode einmal den Kondensator ein. Bei Berücksichtigung von Korrekturen für die Aufhängung und Reibung der Kugel werden sehr genaue Versuchsergebnisse erhalten.

Mit den Beziehungen zwischen der kinematischen Zähigkeit in Saybolt-Sekunden und CGS-Einheiten haben sich S. Erk und H. Eck[4]) beschäftigt. Zur Bestimmung der Zähigkeit werden in manchen Industriezweigen, so z. B. in der Mineralölindustrie, immer noch vorherrschend Ausflußviscosimeter verwendet, deren Ergebnisse nicht in Einheiten des CGS-Systems, sondern in willkürlichen (konventionellen) Einheiten ausgedrückt werden. In Deutschland ist der Zähigkeitsmesser nach Engler, in England der von Redwood und in Amerika das Saybolt-Viscosimeter gebräuchlich. Eine Umrechnung von einem auf ein anderes konventionelles Maß ist nur auf Grund experimentell zu bestimmender Formeln oder Zahlentafeln möglich, wobei als Vergleichsgrundlage zweckmäßig die Einheiten des CGS-Systems (Poise und Stok)

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 28 (1936). — [2]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien **40**, 607 (1860). — [3]) Proc. phys. Soc. London **48**, 247, 261 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1580 (1936). — [4]) Physik. Ztschrft. **38**, 469 (1937).

verwendet werden. Für das Engler-Viscosimeter ist diese Umrechnung bereits vor Jahren abschließend ermittelt worden, auch für das Redwood-Viscosimeter sind die Verhältnisse befriedigend geklärt. Dagegen bestehen für das Saybolt-Viscosimeter noch große Unsicherheiten, deren Prüfung der Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geworden ist. Die Verfasser haben verschiedene Formeln und Tafeln für die Umrechnung von kinematischer Zähigkeit aus Saybolt-Sekunden in CGS-Einheiten (Stok) miteinander verglichen und durch Messungen geprüft. Als mittlere wahrscheinlichste Umrechnungsformel wird die Gleichung aufgestellt:

$$\gamma = \frac{S}{29{,}0} \cdot 6{,}163 \left[1 - \left(\frac{29{,}0}{S}\right)^3\right]$$

wobei γ die kinematische Zähigkeit in Zentistok und S die Ausflußzeit in Sekunden bedeuten. Diese Gleichung geht für Auslaufzeiten $S > 400$ Sek. in die einfachere: $\gamma = 0{,}2125\ S$ über.

Anschließend haben die Verfasser noch einige Berechnungen durchgeführt, die einen Einblick in die Strömungsverhältnisse im Saybolt-Viscosimeter geben. Dabei wird gefunden, daß bei kleinen Ausflußzeiten die parabolische Geschwindigkeitsverteilung in den Capillaren überhaupt nicht mehr erreicht und somit das Poiseuillesche Gesetz nicht mehr angewendet werden kann. Auch die Abhängigkeit der Umrechnungsformel von der Temperatur wird experimentell und rechnerisch geprüft; dabei wird gefunden, daß man den Temperatureinfluß gegenüber der im ganzen erreichbaren Genauigkeit vernachlässigen darf.

Ein Capillarviscosimeter nach Ostwald hat V. Z. Daneš[1]) für die Vornahme von Strukturuntersuchungen mit einem besonders konstruierten Überlauf versehen, um auch die Viscosität anomaler Flüssigkeiten prüfen zu können. Der Meßbereich beträgt dadurch 5 bis 6 Zehnerpotenzen der Strömungsgeschwindigkeit. Im einzelnen werden die Meßergebnisse für Wasser, Ammoniumoleat- und Siriusgelb-GG-Sole mitgeteilt.

Für die Bestimmung der Viscosität hat sich C. S. Healy[2]) eine Vorrichtung schützen lassen, bei der auf bewegten Oberflächen ein Flüssigkeitsfilm erzeugt und dessen Haltbarkeit selbsttätig aufgezeichnet wird.

Für die Messung der Oberflächenspannung viscoser durchsichtiger Flüssigkeiten haben A. H. Pfund und E. W. Greenfield[3]) eine Versuchsanordnung folgender Art entwickelt. Die Versuchsflüssigkeit wird in ein Reagensrohr von etwa 10 *mm* Weite eingefüllt; auf ihre Oberfläche trifft ein senkrecht von oben gerichteter Luftstrahl aus einer Düse von etwa 0,8 *mm* auf, deren Abstand von der

[1]) Kolloid-Ztschrft. **73**, 174 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1764 (1936). — [2]) A. P. 2049162; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3451 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 81 (1936).

Flüssigkeitsoberfläche etwa 3 *mm* beträgt. Die Tiefe der Oberflächeneinbuchtung wird mittels eines optischen Geräts von der Seite aus gemessen, worauf die Oberflächenspannung mittels der Formel

$$\gamma\sigma = k \cdot a^{-\frac{1}{2}}$$

errechnet werden kann. Darin bedeuten $\gamma\sigma$ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, k eine Konstante und a die Einbuchtungstiefe, deren Wert etwa 1—2 *mm* betragen soll. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann. H. Hölemann. C. Mahr.

Molybdän. Einen interessanten Nachweis der Molybdänsäure gründen L. Szebellédy und J. Jónás[1]) auf die feuerrote Fluorescenz, die unter bestimmten Bedingungen mit Cochenilletinktur erhalten wird. Von besonderer Bedeutung ist bei diesem Nachweis die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, für die die Verfasser ein Optimum zwischen den p_H-Werten 4,8 und 6,2 ermitteln. Für die Praxis empfiehlt sich der Zusatz eines Puffers aus 0,1 *ccm* n-Essigsäure und 100 *mg* Natriumacetat, mit dem ein p_H-Wert von 5,7 erzielt wird. *Ausführung der Reaktion als gewöhnliche Makroprobe:* 1 *ccm* Ammoniummolybdatlösung wird mit der vorstehend angegebenen Puffermischung sowie mit 0,5 *ccm* Cochenilletinktur (10fach verdünnte Mercksche Tinktur) versetzt und auf ein Volumen von 5 *ccm* aufgefüllt. Hierbei lassen noch 10 γ Ammoniummolybdat eine deutliche rosa Fluorescenz erkennen, während eine Vergleichsprobe ohne Molybdat blau fluoresciert. Die Erfassungsgrenze liegt demnach sicher nicht höher als 10 γ Ammoniummolybdat bzw. 5,4 γ Molybdän, die Grenzkonzentration beträgt 1:500000 bzw. 1:926000. Als *Mikroprobe* läßt sich die Reaktion bequem in einem etwa 5 *cm* langen Quarzrohr von 1 *mm* innerem Durchmesser ausführen, in dem eine mehrere Zentimeter lange Flüssigkeitssäule capillar hängen bleibt. Die feuerrote Fluorescenz ist in der Achsenrichtung gut zu beobachten. Die Erfassungsgrenze liegt bei dieser Ausführungsform bei etwa 0,04 γ Ammoniummolybdat, entsprechend 0,022 γ Molybdän; die Grenzkonzentrationen sind die gleichen wie bei der Makroprobe. Die Reaktion wird von Silber, Cadmium, Arsen, Antimon, Zink, Calcium, Strontium, Barium, Kalium, Natrium und Ammonium nicht gestört. Sie ist dagegen nicht anwendbar in Gegenwart von Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismut, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan und Chrom, die die Fluorescenz auslöschen, ebenso nicht bei Anwesenheit von Aluminium, Uran und Magnesium, weil diese Metalle durch eigene Fluorescenz stören[2]). Von

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 46 (1937). — [2]) Mit wenigen Ausnahmen wirken also hier die gleichen Kationen auslöschend wie bei einer von L. Szebellédy und J. Gaál früher beschriebenen Fluorescenzreaktion der Borsäure, siehe diese Ztschrft. **98**, 255 (1934).

Säuren beeinträchtigen im wesentlichen nur Carbonat und Borat die Fluorescenz, das erstere mittelbar durch Veränderung des p_H-Werts der Lösung, Borat durch die bereits erwähnte gelbe Eigenfluorescenz. Speziell bei der Prüfung von Legierungen, die gleichzeitig Molybdän und Vanadin enthalten, ist noch zu beachten, daß auch Vanadate die Reaktion verhindern; im Gegensatz hierzu üben Wolframate keinen störenden Einfluß aus.

Eine andere, von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff[1]) beschriebene Nachweismöglichkeit für Molybdate gründet sich auf die intensive Violettfärbung, die mit α, α'-Dipyridyl bei nachfolgendem Zusatz von ZinnII-chlorid erhalten wird. Es ist dies ein Analogon zu der bekannten Farbreaktion des Dipyridyls mit zweiwertigem Eisen. Ebenso wie dort handelt es sich um eine Komplexverbindung, für deren Bildung hier wahrscheinlich eine (instabile) Zwischenstufe bei der Molybdatreduktion verantwortlich zu machen ist, da die Färbung nicht eintritt, wenn zuerst mit ZinnII-chlorid reduziert und dann mit Dipyridyl versetzt wird. *Arbeitsvorschrift:* Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit 2 Tropfen einer 3%igen alkoholischen α, α'-Dipyridyllösung und darauf mit 1 Tropfen ZinnII-chloridlösung (10 *g* ZinnII-chlorid in 20 *ccm* konz. Salzsäure) versetzt. Das Entstehen einer mehr oder weniger intensiven rotvioletten Färbung zeigt die Anwesenheit von Molybdän an. Bei Gegenwart größerer Molybdänmengen entsteht ein ebenfalls rotviolett gefärbter Niederschlag. Als Erfassungsgrenze werden 0,4 γ Molybdän bei einer Grenzkonzentration von 1:100000 angegeben. Rhenium, Vanadin und fünfwertiges Arsen stören nicht, dagegen Wolfram wegen des bei der Reduktion gebildeten Wolframblaus. Dieser Störeffekt läßt sich durch Zusatz von Weinsäure ausschalten, durch die das Wolfram in eine nicht reduzierbare Komplexverbindung übergeführt wird. Wird nach diesem Verfahren 1 Tropfen der gleichzeitig Wolfram und Molybdän enthaltenden Probelösung mit 1 Tropfen 2 n-Weinsäurelösung, 5—6 Tropfen der oben angegebenen Dipyridyllösung und 1 Tropfen ZinnII-chloridlösung versetzt, so gelingt nach Komarowsky und Poluektoff noch der Nachweis von 0,8 γ Molybdän neben der 550fachen Menge Wolfram. R. Klockmann.

Zink. Eine eigenartige Beobachtung über den Verlauf der Rinmansgrün-Reaktion teilen G. F. Hüttig und H. Schmeiser[2]) mit. Werden durch verschieden hohes Erhitzen eines basischen Zinkcarbonates mehrere Proben Zinkoxyd hergestellt und dann mit sehr verdünnter Kobaltnitratlösung angeteigt, so ist für jede solche Probe zum Eintritt einer sichtbaren Rinmansgrünbildung Erhitzen auf eine ganz charakteristische Temperatur erforderlich. Diese Temperatur beginnender Reaktionsfähigkeit ist sehr stark von der Herstellungstemperatur des Zinkoxyds abhängig: sie liegt jeweils etwa 40—100° höher als diese. Bei Zinkoxydpräparaten, die bei 300, 450, 600, 1000° geglüht waren,

[1]) Mikrochim. Acta **1**, 264 (1937). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **43**, 356 (1937).

wurde z. B. beginnende Rinmansgrünbildung bei 360/90, 490/520, 700 und $> 1000^0$ beobachtet. Dagegen wird die Reaktion von der Menge und der Konzentration der angewendeten Kobaltnitratlösung, sowie von der Dauer des Erhitzens (5 Min. bis 2,5 Stdn.) kaum beeinflußt. Die Verfasser sehen in dieser Erscheinung eine Möglichkeit, bei unbekannten Zinkoxydpräparaten die Herstellungstemperatur nachträglich zu bestimmen, vorausgesetzt, daß die charakteristische Temperatur der beginnenden Reaktionsfähigkeit nicht auch außerdem von der Art des als Ausgangsmaterial dienenden Zinkcarbonats abhängt.

R. Klockmann.

Um den Edelgasgehalt in Stickstoff schnell zu bestimmen, lassen I. A. M. van Liempt und W. van Wijk[1]) Stickstoff und etwa sonst vorhandene reaktionsfähige Gase von flüssigem Lithium absorbieren. Das Lithium befindet sich in einem Eisenschiffchen, das in ein einseitig verschlossenes Chromeisenrohr eingeführt wird. Dieses Rohr wird mit einem elektrischen Ofen auf einer konstanten Temperatur von 420^0 gehalten. Das offene Ende ist mit einem Stopfen versehen, nach dessen Entfernung man die verbrauchte Lithiumfüllung ersetzen kann. Der beschriebene Absorptionsraum steht mit der übrigen Hochvakuumapparatur in Verbindung. An den Hochvakuumteil schließt man das Vorratsgefäß mit der Gasprobe (Inhalt etwa 1140 *ccm*) an. Vor und nach dem Einlassen des Gases wird der Druck gemessen, unter dem die Stickstoffprobe steht, und so die benutzte Menge festgestellt. Das Lithium wird vor den Analysen entgast, indem man es im Vakuum allmählich auf $500-550^0$ erhitzt (im Verlauf von $1^1/_2$ Stdn.) und es nicht länger als $^1/_4$ Stde. auf 550^0 hält. Man kann es dann für etwa 40 Analysen benutzen. Im Vakuumteil ist ein zweites Manometer angebracht, um die Druckabnahme bei der Absorption zu verfolgen. Dieses muß mit frisch destilliertem Quecksilber gefüllt werden. Der kalibrierte Teil ist unter 30^0 gegen die Horizontalebene geneigt, damit eine möglichst große Ablesegenauigkeit erzielt wird. Vor Ausführung der Analysen eicht man das Manometer unter der Voraussetzung, daß man von der Probe stets so viel Gas zuläßt, daß vor der Absorption bei allen Bestimmungen der gleiche Druck (z. B. 700 *mm*) herrscht. Man muß nur feststellen, wie viel Gas zu diesem Zweck eingelassen werden muß oder um wie viel der Druck im Probegefäß beim Einlassen zurückgehen darf. Zur Prüfung des Apparates kann man den Edelgasgehalt der Luft bestimmen (0,93—0,95%). Dann kann man analysieren, indem man den Probebehälter anschließt, mit dem vorher ausgepumpten ersten Manometer den Druck der Probe abliest, so lange Gas in die Apparatur einläßt, bis der Druck um den vorgesehenen Betrag abgenommen hat, und die endgültige Einstellung des zweiten Manometers abliest (nach etwa 1 Min.). Um die Absorption zu überwachen, kann man eine Hochfrequenz-Wechselstromladung durch den Gasrest hindurchschicken. Dieser soll rein weiß aufleuchten und keine roten oder violetten Stickstoffbanden mehr zeigen. Die Genauigkeit dieser Schnellmethode

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 755 (1937).

beträgt $\pm 5\%$, der Zeitaufwand für eine Analyse etwa 3 Min. Man kann so auch Edelgase in Luft oder Sauerstoff bestimmen.

H. Hölemann.

Phosphate. I. M. Korenman[1]) weist geringe Mengen von Phosphat in saurer Lösung mit Strychnin-Molybdän-Reagens nach. Dabei stören erhebliche Mengen von Arsenat, Silicat und anderen Salzen nicht. Die Reaktion läßt sich dazu benutzen, 4—18 γ Phosphat-Ion in Reagensröhren nephelometrisch mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 8% zu bestimmen. Dieses quantitative Verfahren läßt sich auch anwenden, wenn ein 2—3facher Überschuß von Arsenat-Ion zugegen ist.

H. Etienne[2]) hat Benzidinphosphormolybdat aus Monokaliumphosphat, Ammoniummolybdat und Benzidinchlorhydrat hergestellt und genauer untersucht. Er schreibt ihm die Formel

$$(NH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2)_3 \cdot 2\,H_3PO_4 \cdot 24\,MoO_3 \cdot xH_2O$$

(x wahrscheinlich 22) zu. Weil diese Verbindung durch Hydrazinsulfat zu Molybdänblau reduziert wird, benutzt er sie, um Phosphor in den Grenzen 0,2 - 1,5 *mg* in 100 *ccm* colorimetrisch zu bestimmen. Durch Vergleichen mit abgestuften Phosphatlösungen ermittelt er so den Phosphorgehalt in Roheisen, Stahl, Erzen, Rotkupfer und Bronze und gibt für diese Fälle Ausführungsvorschriften.

C. W. Eddy und F. De Eds[3]) haben Phosphate nach der Arbeitsweise von T. Kuttner und L. Lichtenstein[4]) colorimetrisch bestimmt, indem sie dafür ein objektiv arbeitendes Colorimeter mit Photozelle benutzen. Die Schaltung dieses Apparates ist gegenüber der von B. L. Samuel und H. H. Shockey[5]) gegebenen Anordnung abgeändert. Das Licht einer schwachen Lichtquelle geht von unten durch einen Neßlerzylinder mit flachem Boden, tritt durch die zu untersuchende Lösung aus und gelangt zur Photozelle. Die aufgeführten Teile befinden sich in einem lichtdichten Kasten, der durch eine horizontale Wand in zwei Teile, einen für die Lichtquelle mit dem darunter angeordneten Reflektor einerseits und einen zweiten für den Neßlerzylinder mit der Photozelle andererseits geteilt ist. In der Scheidewand ist eine Öffnung von 3,75 *cm* Durchmesser, um das Licht durchzulassen. Der entstehende Photostrom wird in einer geeigneten Schaltung (Zeichnung in der Originalarbeit) mit einem empfindlichen Galvanometer ($2{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp:/*mm*) gemessen. Weil eine schwache Lichtquelle (6 Volt-Automobillampe) benutzt wird, die von einer 6 Volt-Batterie über einen Widerstand gespeist wird, spielt die Temperaturerhöhung keine Rolle. Man kann die Lösungen längere Zeit im Neßlerrohr lassen, ohne daß sie durch die Temperaturveränderung beeinflußt werden. In der Schaltung dient ein veränderlicher Widerstand

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1507 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 631 (1937). — [2]) Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 516 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3524 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 12 (1937). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **86**, 671 (1930); vgl. diese Ztschrft. **101**, 77 (1935). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 141 (1934); vgl. diese Ztschrft. **107**, 70 (1936).

dazu, auf der Galvanometerskala gleiche Ausschläge für gleiche Lichtintensitäten zu erzielen und so die Entladung der Batterie auszugleichen. Wenn größere Genauigkeit angestrebt wird, müssen Glühbirne, Neßlerrohr und Photozelle fleckenlos sein. Selbst Fingerabdrücke stören. Der Vorschaltwiderstand im Lampenstromkreis muß eine so hohe Belastung vertragen, daß er sich durch den gewöhnlichen Verbrauch der Glühbirne nicht erwärmt. Sonst entstehen Schwankungen seiner Temperatur und wechselnde Ausschläge am Galvanometer. Man muß immer das gleiche Neßlerrohr und die gleiche Photozelle für Eichung und Messung benutzen, weil jeder Zylinder und jede Photozelle eine andere Eichkurve ergibt. Ebenso muß die Farbe oder die Trübung (bei Trübungsmessungen) in beiden Fällen in gleicher Weise hervorgerufen werden, weil die Anordnung gegen geringe Unterschiede in der Lichtdurchlässigkeit sehr empfindlich ist. Wegen des Verhaltens des Photozelle ist es am günstigsten, blaues Licht zu photometrieren. Bei gelben Lösungen schaltet man zweckmäßig ein spektralreines Blau-Grün-Filter in den Lichtweg ein. Unter Umständen muß man die Empfindlichkeit des Galvanometers verringern oder es durch ein Instrument mit einem Meßbereich von $1-100 \cdot 10^{-6}$ Amp. ersetzen. Um zu messen, schaltet man den Apparat 5 Min. lang ein, reguliert das Galvanometer auf eine möglichst große Empfindlichkeit und sorgt dafür, daß der volle Galvanometerausschlag vorhanden ist, wenn das Licht durch destilliertes Wasser gegangen ist. Beide Ausschläge müssen übereinstimmen. Man nimmt nun eine Eichkurve auf, indem man mit 5 Lösungen, die zwischen 1 und 10 γ Phosphor enthalten, den Galvanometerausschlag notiert. Die Lösungen werden nach der Vorschrift von Kuttner und Lichtenstein mit Molybdänsäure versetzt und mit ZinnII-chlorid reduziert. Eine gleich behandelte Probe der Untersuchungslösung wird in den Neßlerzylinder gebracht und ebenso gemessen. Aus dem Galvanometerausschlag und der Eichkurve ergibt sich der Phosphatgehalt. Arbeitet man mit der gleichen Photozelle, der gleichen Neßlerröhre und den gleichen Vorratslösungen für die Reagenzien, dann kann man die gleiche Eichkurve benutzen und erhält im allgemeinen Werte, die sich innerhalb von etwa 2—3% reproduzieren lassen. Die Apparatur ist auch für andere colorimetrische Bestimmungen, besonders für biochemische Zwecke, verwendbar.

E. Cattelain und P. Chabrier[1]) haben eine Arbeitsweise beschrieben, nach der man Phosphat volumetrisch bestimmen kann. Sie stützen sich auf eine frühere Arbeit von J. Bougault und E. Cattelain[2]), die Phosphat auch bei Gegenwart von Mangan, Magnesium und Erdalkalien als Bleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$ abgetrennt haben. Diese Verbindung wird in schwach essigsaurer Lösung ausgefällt, abfiltriert oder abgeschleudert, gewaschen und in einem Überschuß von n- oder 2 n-Salpetersäure gelöst. Um die Phosphorsäure völlig in Freiheit zu setzen,

[1]) Compt. rend. **205**, 49 (1937). — [2]) Compt. rend. **193**, 1093 (1931); vgl. diese Ztschrft. **99**, 134 (1934).

gibt man noch einen Überschuß an n-Schwefelsäure hinzu. Man fällt so das Blei als Sulfat. Anschließend versetzt man zuerst mit Methylorange und titriert mit n-Natronlauge bis zum Farbumschlag, gibt noch Phenolphthalein hinzu und titriert weiter mit 0,1 n-Lauge, bis auch dieses umschlägt. Der Laugeverbrauch, der bis zur Farbänderung des Methylorange eintritt, ist der Menge an Salpetersäure, an überschüssiger Schwefelsäure und an Phosphorsäure äquivalent. Der Verbrauch zwischen dem Farbumschlag des Methylorange und des Phenolphthaleins zeigt die Basenmenge an, die nötig ist, um das zunächst gebildete primäre Phosphat in das sekundäre überzuführen. Er entspricht also der vorhandenen Phosphatmenge (1 *ccm* 0,1 n-Lauge entspricht 0,0098 *g* Phosphorsäure oder 0,04055 *g* Bleiphosphat). Die Verfasser haben ihr Verfahren an Tribleiphosphat, an Dinatriumphosphat und Tricalciumphosphat geprüft und bezeichnen es als einfach, schnell und genau. Wenn man nur in Mineralsäuren lösliche Phosphate so untersuchen will, löst man in möglichst wenig Säure (z. B. Salzsäure) auf, versetzt mit Ammoniak, bis gerade eine bleibende Trübung entsteht, löst diese in möglichst wenig Salzsäure und stellt durch Zugeben von Ammoniumacetat (1:10) einen p_H-Wert von ungefähr 3 ein (Methylviolett als Indikator).

Bei der bekannten titrimetrischen Bestimmung des ausgefällten Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlags haben M. H. Pemberton[1]) und P. Nyssens[2]) vorgeschlagen, die im Niederschlag adsorbierte Salpetersäure mit alkalischen Waschflüssigkeiten zu entfernen. Sobald dieser Vorgang beendet ist, kann diese Lösung aber bereits den Niederschlag angreifen. Deshalb halten L. W. Wladimirow und L. N. Lobanow[3]) den p_H-Wert beim Auswaschen auf 4. Sie versetzen deshalb 300 *ccm* Wasser mit 2 Tropfen Methylorangelösung und tropfenweise mit 0,33 n-Salpetersäure, bis diese Lösung 1 Tropfen davon mehr enthält als dem Umschlag entspricht. Man nimmt 25 *ccm*, rührt den Niederschlag darin auf und gießt durch ein Filter ab. Das Filtrat wird mit 0,33 n-Kalilauge neutralisiert, mit einem Tropfen Salpetersäure im Überschuß versetzt und wieder auf den Niederschlag gegeben. Man verfährt wieder wie eben beschrieben und wiederholt dieses Ausziehen der Säure so lange, bis 1—2 Tropfen 0,33 n-Kalilauge genügen, die ablaufende Waschflüssigkeit bis zum Umschlagspunkt zu neutralisieren. Bei diesem wiederholten Behandeln wird gleichzeitig der ganze Niederschlag in das Filter übergeführt. Der säurefreie Niederschlag wird in kohlensäurefreiem Wasser aufgeschlämmt und in möglichst wenig 0,33 n-Kalilauge gelöst. Diesen Überschuß titriert man in der üblichen Weise mit 0,33 n-Schwefelsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück.

Auch für die Behandlung des Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlags ist ein neuer Hinweis gegeben worden. S. R. Scholes[4])

[1]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **47**, 562 (1908); **49**, 2 (1910). — [2]) Bull. de l'assoc. belge des chimistes **14**, 132 (1900); vgl. auch diese Ztschrft. **49**, 2 (1910); **86**, 353, 357 (1931). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 882 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4998 (1937). — [4]) Chemist-Analyst **25**, 86 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3524 (1937).

wäscht den Niederschlag vor dem Glühen mit 10%iger, schwach ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung. Dabei wird genügend Nitrat adsorbiert, das die organischen Verunreinigungen oxydiert. Infolgedessen wird der Niederschlag beim Glühen nicht mehr verfärbt.

H. Hölemann.

Halogene. Für die Bestimmung von Bromid in chlorid- und jodidhaltigen Mineralwässern schlägt F. di Stefano[1]) folgendes Verfahren vor: Man setzt zuerst in schwach schwefelsaurer Lösung mittels mehrfach in kleinen Anteilen zugefügter Natriumnitritlösung das Jod in Freiheit, schüttelt es vollständig mit Schwefelkohlenstoff aus, dampft dann die neutralisierte und mit 1 *g* Kaliumcarbonat im Überschuß versetzte Lösung mit Chlorwasser zur Trockne und titriert das im Rückstand enthaltene Bromat nach starkem Verdünnen und nach dem Zusatz von Kaliumjodid und Salzsäure jodometrisch mit Thiosulfat. Wegen der hierbei sicher vorhandenen Gefahr, daß größere Mengen Chlorat entstehen, wird man sich bei der Bestimmung kleiner Bromidmengen in Gegenwart von viel Chlorid besser an die bewährte Arbeitsweise von J. H. van der Meulen[2]) halten, die, zuerst von J. D'Ans und P. Höfer[3]) durch die Einführung des Formiats als Reduktionsmittel für das überschüssige Hypochlorit verbessert, neuerdings in einer etwas abgeänderten ausführlichen Arbeitsvorschrift von I. M. Kolthoff und H. Yutzy[4]) vorliegt. Sie lautet: Zu etwa 25 *ccm* der neutralen Bromidlösung fügt man 1 *g* primäres Natriumphosphat ($NaH_2PO_4 . 2\,H_2O$), 10 *g* Natriumchlorid und 5 *ccm* der wie unten beschrieben hergestellten Natriumhypochloritlösung. Man erhitzt bis eben zum Sieden und versetzt mit 5 *ccm* Natriumformiatlösung, die 2,5 *g* festes Salz enthält. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 150 *ccm*, fügt 1 *g* Kaliumjodid, 25 *ccm* 6 n-Schwefelsäure und 1 Tropfen einer 0,5 n-Ammoniummolybdatlösung hinzu, worauf man sofort mit Thiosulfatlösung titrieren kann. Ein Leerversuch mit dem gleichen Volumen Wasser an Stelle der Bromidlösung muß in derselben Weise durchgeführt und der auftretende Verbrauch an 0,01 n-Thiosulfatlösung bei der eigentlichen Analyse abgezogen werden. Der Zusatz von 10 *g* Natriumchlorid kann bei kleinen Bromidmengen unter etwa 3 *mg* wegbleiben, wodurch dann der in dem ebenfalls ohne Natriumchlorid durchgeführten Blindversuch ermittelte Bromgehalt kleiner und dadurch das Analysenresultat sicherer wird. Zur Bestimmung des Bromgehaltes eines gemischten Silberchlorid- und -bromidniederschlages wird dieser einige Stunden lang mit 10 *ccm* einer gesättigten Natriumchloridlösung digeriert, worauf das oben beschriebene Bestimmungsverfahren angewendet wird. Die Methode ist nicht ohne weiteres anwendbar in Gegenwart leicht bromierbarer organischer Stoffe, Farbstoffe oder Gelatine. In diesem Fall schmelzt man den Trockenrückstand der zu untersuchenden Lösung im Nickeltiegel mit Natriumperoxyd auf. Die

---

[1]) Annali Chim. Appl. **26**, 515 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 631 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **91**, 46 (1933). — [3]) Angew. Chem. **47**, 71 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 75 (1937).

Schmelze nimmt man in heißem Wasser auf, filtriert, dampft auf ein kleines Volumen ein, neutralisiert mit Salzsäure und Methylrot als Indikator (solche kleinen Mengen an Farbstoff stören nicht) und verfährt wie oben. Aus der erwähnten Arbeit von J. D'Ans und P. Höfer[1]) sei noch folgendes ergänzt: Es ist empfehlenswert, nicht mehr bromhaltiges Material zu nehmen, als höchstens 100 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung entspricht. Die Thiosulfatlösung stellt man am besten auf Kaliumbromat ein. Auch in Gegenwart von viel Magnesium, von Eisen und stark hydrolysierenden Metallsalzen ist die Methode anwendbar; zweckmäßig verwendet man dann aber ein Gemisch von Mono- und Diphosphat als Zusatz, bei Gegenwart von Calciumchlorid sogar reines Diphosphat, um ein Auftreten von freier Mineralsäure zu verhindern. Bei Anwendung von Mischungen der Phosphate oder reinem Diphosphat ersetze man das Natriumformiat durch 1 *ccm* Ameisensäure. Die zur Oxydation verwendete Hypochloritlösung stellt man nach Kolthoff und Yutzy[1]) durch Auflösung von 71 *g* Chlorgas in 1500 *ccm* Wasser her, das 88 *g* Natriumhydroxyd gelöst enthält. Durch Verdünnen auf 2 *l* erhält man eine Lösung, die n in bezug auf Hypochlorit und 0,1 n in bezug auf Hydroxyd ist.

Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod sind schon oft Arbeitsweisen vorgeschlagen worden, die auf den katalytischen Eigenschaften von Jodspuren beruhen. Während G. Bredig und J. H. Walton[2]) den katalytischen Einfluß des Jods bei der Wasserstoffperoxydzersetzung benutzen, ziehen M. Bobtelsky und D. Kaplan[3]) die Umsetzung zwischen Permanganat und Oxalsäure, H. Baines[4]) jedoch die Jodkatalyse bei der Reaktion zwischen Thiosulfat und Nitrit heran. Die Benutzung der katalysierten Oxydation von arseniger Säure mittels Ce^{IV}-sulfats zur Bestimmung kleiner Jodmengen ist in einer kurzen Mitteilung von E. B. Sandell und I. M. Kolthoff[5]) vorgeschlagen worden. Ein Nachteil aller dieser Methoden ist, daß sie bei Gegenwart von Sulfit nicht anwendbar sind, während hingegen das Jod, beispielsweise bei der Verbrennung organischer Stoffe, häufig in Sulfitlösungen aufgefangen wird. H. P. Lundgren[6]) benutzt infolgedessen die durch Jodspuren stark katalytisch beschleunigte Entfärbung von Methylenblau durch schweflige Säure zur Bestimmung kleinster Jodmengen. Die Abnahme der Farbstärke wird colorimetrisch oder photoelektrisch verfolgt. Da bei der Durchführung der Reaktion der Luftsauerstoff ferngehalten und außerdem eine bestimmte Temperatur eingehalten werden muß, so benutzt man den in Abb. 44 (S. 454) dargestellten Apparat. Für die in groben Zügen nach den Gleichungen:

$$2\,SO_2 + 4\,H_2O + 2\,J_2 = 2\,H_2SO_4 + 4\,HJ;\quad 4\,HJ + O_2 = 2\,H_2O + 2\,J_2$$

(wobei an Stelle von O_2 das Methylenblau als Wasserstoffakzeptor tritt) verlaufende Reaktion benötigt man folgende Reagenzien: Eine gesättigte

[1]) a. a. O. — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **9**, 114 (1903). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **172**, 196 (1928). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **86**, 323 (1931). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1426 (1934). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 413 (1937).

Lösung von reinem Natriumsulfit, konz. Salzsäure und eine 1%ige wäßrige Lösung von zweimal umkrystallisiertem Methylenblau. Die für den colorimetrischen Vergleich benötigte Standardlösung erhält man durch Auflösen von 1 *mg* Methylenblau in 100 *ccm* Wasser. Zur Durchführung einer Bestimmung werden 0,4 *ccm* der Jodidlösung (mit 1—4 γ Jod), 0,5 *ccm* der Sulfitlösung, 3,5 *ccm* konz. Salzsäure und 0,1 *ccm* Methylenblaulösung in dem abgebildeten Gefäß gemischt. Dann wird der Glashahn geschlossen, das Gefäß in das auf 80° geheizte Wasserbad eingebracht und die Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach Vorschalten eines Rotfilters [der Verfasser benutzte ein Filter „H. R. Signal-Rot Nr. 243" (Corning) mit 5% Durchlässigkeit bei 608 $m\mu$ und 40% bei 622 $m\mu$] wird die

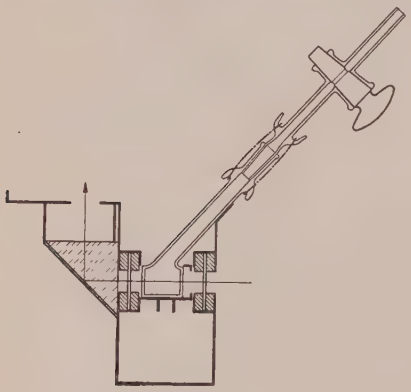


Abb. 44.

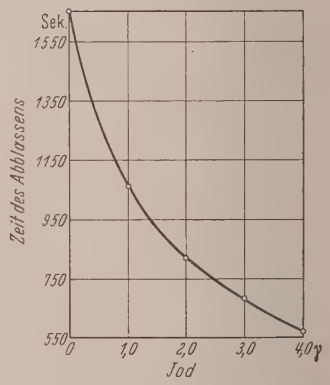


Abb. 45.

Zeit gemessen, bis die Färbung der Lösung in dem 20 *mm* langen Lichtweg gleich 10 *mm* der Standard-Methylenblaulösung ist. Wenn man die Zeit bis zum Erreichen dieses Punktes gegen die Konzentration bekannter, in dieser Weise behandelter Jodlösungen aufträgt, erhält man eine Kurve ähnlich dem in Abb. 45 wiedergegebenen Beispiel aus der Originalarbeit. Aus der Kurve kann man den Jodgehalt unbekannter Lösungen ablesen.

C. Mahr.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

W. Dehio. F. Neumüller.

Kautschuk. Die Methoden der direkten Kautschukbestimmung unterziehen J. Cherasskowa und J. Korssunskaja[1]) einer kritischen Besprechung. Nach ihrer Ansicht ist die Differenzmethode am meisten geeignet zur Bestimmung des Kautschuks in Roh-

[1]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 856 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4084 (1936).

kautschuk, da die übrigen Methoden entweder zu geringe oder zu hohe Werte geben. Auch die Bestimmung der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe nach Th. Budde[1]) ergibt gegen die Differenzmethode bei Rohkautschuk etwas niedrigere Werte. Theoretische Werte erhält man nur nach der jodometrischen Methode von A. R. Kemp und G. S. Mueller[2]), die aber bei Vulkanisaten, die in Petroleum oder Vaselinöl gelöst sind, unrichtige Werte gibt. Kemp und Mueller geben 0,1 *g* von Feuchtigkeit und Harzen befreiten Kautschuk, Balata, Latex oder 0,05 *g* Guttapercha in eine $^1/_2$-Literflasche, übergießen die Einwage mit 75 *ccm* Schwefelkohlenstoff und versetzen die Mischung nach mehrstündigem Stehen mit 25 *ccm* 0,2 n-Wijsscher Lösung unter Umschütteln. Die Lösung soll nach Zugabe der Chlorjodlösung klar sein und keinen Niederschlag bilden. Nach 1stündigem Stehen (Guttapercha 2 Stdn.) gibt man 25 *ccm* frischer 15%iger Kaliumjodidlösung und 50 *ccm* Wasser hinzu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung unter heftigem Schütteln, wobei man gegen Ende der Titration 5 *ccm* frisch bereiteter 1%iger Stärkelösung hinzugibt. Die Thiosulfatlösung soll gegen reines Jod eingestellt sein. Zur Bereitung der 0,2 n-Chlorjodlösung pulverisiert man 13 *g* reines Jod (Merck) und löst es in 1 Liter Eisessig (Merck) unter Erwärmung auf 80—90° C. Dann leitet man Chlorgas, das durch Wasser und Schwefelsäure geleitet worden ist, so lange in die Lösung ein, bis sie orangefarbig geworden ist. Darauf erwärmt man sie 20 Min. auf 80—90° C. und bewahrt sie in einem gut verschlossenen Gefäß auf. Zur Berechnung des Jodverbrauchs und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe geben Kemp und Mueller nachstehende Formel an:

$$\text{Jodverbrauch} = \frac{ccm\ 0{,}1\text{ n-Thiosulfatlösung} \cdot 1{,}2692}{\text{Einwage}}$$

$$\text{Ungesättigte K W\%} = \frac{\text{gefundener Jodverbrauch}}{3{,}728}$$

Zur Bestimmung des freien Schwefels in Captax und Thiuram enthaltendem Gummi bezeichnen J. Cherasskowa und J. Korssunskaja[3]) die Methode von A. F. Hardman und H. E. Barbehenn[4]) als die einzig genaue, denn sie gestattet, den freien Schwefel von dem organisch gebundenen Schwefel schnell und zuverlässig zu unterscheiden. Da jedoch in Gemischen mit einem geringen Gehalt an Beschleunigern der durch diese verursachte Fehler selten mehr als 0,1% übersteigt, so kann man infolgedessen bei Betriebsanalysen die Brom- und Sulfitmethode anwenden.

In einer weiteren Arbeit[5]) besprechen die Verfasserinnen die Methode von B. W. Bysow zur Bestimmung von adsorbiertem Schwefel, bei welcher Bysow den Schwefel mit Brom oxydiert. Sie verwerfen diese Methode, da sie nur bei genauester Einhaltung der

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **58**, 491 (1919). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 52 (1934). — [3]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 749 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4084 (1936). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 72 (1937). — [5]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 855 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4220 (1936).

vorgeschriebenen Bedingungen reproduzierbare Werte gibt, die sich aber sofort ändern, sobald man die Brommenge ändert.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Gummimischungen schlägt C. H. Lindsly[1]) vor, der sauren Lösung vor dem Zusatz von Bariumchlorid 1—5 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung zuzusetzen. Nach Zusatz der Bariumchloridlösung kocht man dann noch 5—10 Min. Der Zusatz der Pikrinsäurelösung bewirkt eine bessere krystallinische Fällung, wodurch die nachfolgende Filtration erleichtert wird. Als Ursachen falscher Werte führt Lindsly außer den übrigen Fehlerquellen noch folgende Punkte an: 1. In der Mischung ist entweder elementarer Schwefel enthalten oder er ist als Verunreinigung im Beschleuniger vorhanden, 2. der Schwefel ist im Molekül des Beschleunigers vorhanden, 3. Schwefel im acetonlöslichen Produkt der Vulkanisation, 4. Schwefel in acetonunlöslicher Bindung anderer Stoffe mit dem Kautschuk, 5. Vulkanisation des Kautschuks während der Extraktion mit Aceton.

Über die Bestimmung von Guanidin in Kautschukmischungen und über dessen Verbrauch während der Vulkanisation hat B. J. Humphrey[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Guanidins angibt. Wird dem Acetonextrakt des Kautschuks ein Guanidin enthaltender Beschleuniger zugesetzt, so läßt sich das Guanidin durch Extraktion mit Aceton nicht mehr restlos zurückgewinnen, während die restlose Rückgewinnung bei Anwendung eines hydrolysierenden Mittels wohl möglich ist. Nach verschiedenen Versuchen hat Humphrey daraufhin die Methode von L. V. Wistinghausen[3]) im entsprechenden Sinne umgearbeitet. Nach Wistinghausen extrahiert man zuerst mit Aceton, vertreibt dieses und löst den Rückstand in Äther. Die ätherische Lösung versetzt man mit verdünnter Salzsäure und vertreibt den Äther. Diese Behandlung wiederholt man mehrmals, läßt dann die vereinigten sauren Lösungen 12 Stdn. stehen und filtriert. Das Filtrat füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, setzt ein gleiches Volumen einer gesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung hinzu und erhitzt 1 Stde., wodurch der entstandene Niederschlag unlöslich wird.

Humphrey gibt zuerst eine Arbeitsweise an, nach der man 20 *g* des fein zerkleinerten Musters in einen 1 *l*-Erlenmeyerkolben gibt, die Probe unter Umrühren in 400 *ccm* Benzol zur Lösung bringt und dann 50 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Salzsäure hinzusetzt und erhitzt. Der gut verschlossene Erlenmeyerkolben kann einen Rührer und einen Rückflußkühler tragen und soll ein seitliches, fast bis auf den Boden reichendes Abflußrohr mit eingeschliffenem Glashahn besitzen, um die wäßrige Schicht leicht ablassen zu können. Nachdem man 1 Stde. extrahiert hat, zieht man die saure wäßrige Flüssigkeit ab, gibt wieder neue Salzsäure hinzu und wiederholt die Extraktion noch 2mal. Die vereinigten sauren

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 176 (1936). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 153 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 99, 185 (1934).

Lösungen befreit man vom Benzol, läßt sie erkalten und filtriert. Das Filtrat soll klar und leicht gelb gefärbt sein. Man engt es auf 100 *ccm* ein, setzt ein gleiches Volumen gesättigter, wäßriger Pikrinsäurelösung hinzu und behandelt weiter nach Wistinghausen. Diese Vorschrift hat Humphrey in folgender Weise vereinfacht: Unter Umrühren und Erhitzen löst man 10 *g* des Musters in 400 *ccm* Benzol, wobei es nichts schadet, wenn kleine Stücke unvollständig gelösten Gummis als Niederschlag verbleiben. Dann setzt man 50 *ccm* annähernd 0,1 n-Salzsäure und 50 *ccm* Wasser hinzu und erhitzt 20—30 Min. unter Umrühren bis alles Benzol verflüchtigt ist. Ist die Verflüchtigung vollständig, so bildet der Gummirückstand eine poröse, schwammige Masse in der wäßrigen Lösung. Die letztere wird abgegossen und das Gummi zur vollständigen Extraktion des Guanidins noch 2mal je 5 Min. mit je 50 *ccm* 0,1 n-Säure extrahiert. Dann verfährt man weiter wie oben gesagt.

Zur Bestimmung von freiem und gebundenem Alkali in Ruberax gibt L. Chodshajewa[1]) eine Methode an. Bei der Herstellung von Ruberax wird Luft in Asphalt oder Goudron bis zu einem Erweichungspunkt von 100—110° eingeleitet und das erhaltene Produkt weiterhin mit konz. Natronlauge bis zu einem Erweichungspunkt von 145° behandelt. Beim Veraschen eines solchen Produktes entsteht dabei Natriumsulfat und freies Natriumhydroxyd. Zur Analyse verkokt man die Substanz und zieht aus dem Koks das Natriumhydroxyd mit heißem Wasser aus. Das ausgezogene Produkt verascht man dann und löst aus der Asche das Natriumhydroxyd und Natriumsulfat heraus. In den vereinigten Extraktionen kann man das Natriumhydroxyd titrieren; man bestimmt dann das Natriumsulfat wie üblich.

Die Bestimmung des Butylaldehyds in den Abgängen der Fabrikation von synthetischem Kautschuk durch Titration mit Hydroxylamin hält N. S. Andrejew[2]) für unzuverlässig. Nach M. A. Chochlowkin und A. W. Kalatschewa[3]) eignet sich die konduktometrische Methode unter Titration mit Bariumhydroxyd zur Analyse von Gemischen von Schwefel- und Butylschwefelsäure. Beim Abstumpfen der freien Schwefelsäure bildet die Kurve der Leitfähigkeitsabnahme einen Knick, während sie bei voller Neutralisation wieder zunimmt.

W. Dehio.

Leder, Pelze. In einem Beitrag zur Feuchtigkeitsbestimmung vegetabilischer Leder weisen V. Kubelka, V. Němec und S. Zuralev[4]) darauf hin, daß die übliche Wasserbestimmungsmethode in stärker gefetteten, vegetabilischen Ledersorten mitunter zu niedrige Werte ergibt. Dies führen die Verfasser darauf zurück, daß durch längeres Erhitzen des Leders auf 100° C die im Leder enthaltenen Fette oxydiert

[1]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 961 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4220 (1936). — [2]) Synthet. Kautschuk (russ.) **4**, 24 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4220 (1936). — [3]) Synthet. Kautschuk (russ.) **5**, 8 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2025 (1936). — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **19**, 25 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2124 (1935).

werden, wodurch eine Gewichtszunahme stattfindet, die dann einen zu geringen Feuchtigkeitsgehalt vortäuscht. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, haben die Verfasser vorgeschlagen, das Leder zuerst nur 1 Stde. bei 100° C zu trocknen, anschließend zu entfetten und dann weitere 3 Stdn. zu trocknen. Diese Methode soll einwandfreie Resultate ergeben. Einen ähnlichen Vorschlag haben die Verfasser bereits in einer früheren Veröffentlichung[1]) gemacht. Der Feuchtigkeitsgehalt in ungefetteten Ledersorten oder in solchen mit einem Fettgehalt bis zu 2% wird am besten nach der alten Trocknungsmethode bei 100° C bestimmt. Bei Ledersorten mit über 2% Fett wird nach folgender Vorschrift verfahren: 10 *g* fein zerschnittenes Leder (genau gewogen!) werden zuerst 1 Stde. bei 100° C getrocknet; dann wird das Fett mit Petroläther extrahiert, das Fett getrocknet und gewogen (c *g*) und das entfettete Leder ebenfalls getrocknet und gewogen (B *g*). Bei einer Einwage von A *g* Leder ist die Feuchtigkeit in $\% = \frac{100 \,.\, [A - (B + c)].}{A}$

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Schnitzeln und im Leder nach der Methode von M. Dolch beruht nach S. M. Cholmjanskaja[2]) auf der bekannten Tatsache, daß die Entmischungstemperaturen von Alkohol-Petroleum-Gemischen vom Feuchtigkeitsgrad des Alkoholes abhängig sind.

Eine Schnellmethode zur Feuchtigkeitsbestimmung in der Blöße und im fertigen, lohgaren und Chromleder haben M. J. Ssergejew und M. S. Strojew[3]) angegeben. Wasserbestimmung im lohgaren Leder: 2,3 *g* zerkleinertes Leder werden 1 Stde. bei 130° C getrocknet, gewogen und nochmals ½ Stde. getrocknet. Chromgegerbtes Leder: Man trocknet 1,5 Stdn. bei 130° C, dann nochmals ½ Stde. Blöße: Man trocknet bei 130° C, wägt, dann trocknet man abermals ½ Stde. und wägt wieder.

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Leder durch Verbrennung in der Calorimeterbombe haben J. F. Berkman und T. S. Bassal-Kudisch[4]) beschrieben. Die Bestimmung des Gesamtschwefels nach der Methode Balland-Maljeau gibt stets zu tiefe Werte. Einwandfreie Resultate werden jedoch erzielt, wenn man das Leder in der Calorimeterbombe verbrennt. Die Verfasser haben daher einige Standardmethoden ausgearbeitet, insbesondere für die Schwefelbestimmung in chromhaltigem Leder und für Lederarten, die keine dreiwertigen Metalle enthalten. Die Methode wird im Original ausführlich beschrieben.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des freien Schwefels in chromgegerbten Ledern hat A. Castiglioni[5]) ausgearbeitet und

[1]) Chem. Obzor **7**, 219 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1558 (1933). — [2]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **14**, 391 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3623 (1936). — [3]) Leder- u. Schuhwaren-Ind. (russ.) **14**, 335 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4386 (1936). — [4]) Beherrschg. d. Techn. Ser. Leder-Ind. (russ.) 1932, Nr. 5, 38; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3267 (1933). — [5]) Annali chim. appl. **24**, 206 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1883 (1934).

wie folgt beschrieben: 10—20 *g* des zu untersuchenden Leders werden fein zerschnitten und im Extraktionsapparat mit Chloroform, Aceton, Benzol oder schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz in einem gewogenen Tiegel bei 100—105° C getrocknet. Hierauf fügt man 0,5 *g* Cyankalium und 150 *ccm* Aceton hinzu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 100 *ccm* Wasser, fügt 10 *ccm* 20%ige Formaldehydlösung hinzu, rührt gut durch und säuert mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure an. Sodann filtriert man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, wäscht die Fette auf dem Filter mit heißem Wasser aus und füllt zur Marke auf. Zu 100 *ccm* der Lösung gibt man 5—6 Tropfen 10%ige Eisennitratlösung und einen Überschuß an 0,05 n-Silbernitratlösung zur Fällung des gebildeten Kaliumrhodanids. Die nicht verbrauchte Silbernitratlösung wird mit 0,05 n-Kaliumrhodanidlösung zurücktitriert. Bei dieser Arbeitsweise stört eine Färbung des Leders nicht. Die Bildung von Kaliumrhodanid kann man auch zum qualitativen Nachweis von freiem Schwefel in Leder verwenden.

Ch. L. Dworkina[1]) hat die Gründe des Mißverhältnisses bei der Analyse der Rohhäute in der Bestimmung ihres Gehalts an Fett, Wasser und Asche näher studiert. Um weiteren Mißverhältnissen vorzubeugen ist es notwendig, bei der Fettbestimmung stets das Extraktionsmittel und den Extraktionsapparat anzugeben. Als geeignete Methode zur Fettbestimmung in Rohhäuten und Blößen schlägt der Verfasser die Verseifungsmethode nach Schindler vor. Die Aschebestimmung führt man im Muffelofen aus; allerdings darf dabei die Temperatur nicht über 600° C steigen. Bei der Natriumchloridbestimmung zerstört man den Rohstoff mit Natriumhydroxyd und bestimmt dann das Chlorid nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wie üblich.

In einer Abhandlung: Nachweis der Gerbart und der Beize bei Pelzen bespricht G. Grasser[2]) die verschiedenen Gerbarten für Pelze. Hierauf folgen dann ausführliche Vorschriften für den Nachweis der einzelnen Gerbarten (Chrom, Formaldehyd, synthetische Gerbstoffe, fett-, alaun- und weißgar). Handelt es sich um den Nachweis von künstlicher Färbung bei Pelzen, so empfiehlt der Verfasser eine Veraschung der Pelzhaare. Ergibt sich dabei eine Anwesenheit von Chrom, Zink, Kupfer, Aluminium oder Eisen in der Asche, so kann auf eine künstliche Färbung geschlossen werden, da obige Metallsalze als Beize für Pelzfarbstoffe, besonders für die Ursole verwendet werden. Durch Anwendung von Metallsalzen lassen sich besonders kräftige und beständige Ausfärbungen sowie, je nach der Art des Salzes, verschiedene Nuancen erzielen.

F. Neumüller.

Zur Frage der Analyse von Degras und Moellon bemerkt C. Rieß[3]), daß die übliche Analysenmethode keinen exakten Wert für den

---

[1]) Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. (russ.) 1934, Nr. 3, 87; durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3623 (1936). — [2]) Cuir techn. **23**, 163 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1567 (1934). — [3]) Angew. Chem. **49**, 597 (1936).

Gesamtfettgehalt in Degras und Moellon liefert. Als Gesamtfettgehalt bezeichnet man lediglich den Differenzbetrag, der sich bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile zu 100 errechnet. Auch aus der Summe des Unverseifbaren, der Oxysäuren und der nicht oxydierten Fettsäuren kann man das Gesamtfett nicht ermitteln, da, wie Versuche gezeigt haben, bei dem üblichen Trennungsgang Verluste durch Verwerfen der sauren wäßrigen Lösung und der Waschwasser nach Abscheiden der Fettsäure entstehen, die mitunter bis zu 10% betragen können und wobei es sich offenbar um niedrigmolekulare Fettsäuren aus dem Wollfett im Degras handelt, die nicht erfaßt werden. Ferner enthält Degras etwa 1% ätherunlösliche Verunreinigungen, die mit zu obigem Verlust beitragen. Rieß hat nun folgende Methode für die Gesamtfettbestimmung vorgeschlagen: Durch Abdampfen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbad wird zunächst das Wasser vertrieben und so das Gesamtflüchtige bestimmt; der Trockenrückstand wird in Äther gelöst und filtriert, wobei man das Unlösliche erhält. Die ätherische Lösung ergibt schließlich nach dem Eindampfen den Gesamtfettgehalt.

Rieß weist ferner darauf hin, daß die übliche Degras-Analyse nur wenige Hinweise bezüglich des Gehaltes an Wollfett und Mineralöl gibt. Für die Beurteilung eines Degras ist jedoch der Gehalt an Wollfett und Unverseifbarem ausschlaggebend, da dessen Bestandteile (Fettalkohole, Cholesterine usw.) die Fähigkeit besitzen, Wasser-Öl-Emulsionen zu bilden sowie in Mischung mit anderen Fettstoffen den Gemischen diese Eigenschaft zu verleihen. Der Verfasser weist nun auf eine Arbeit von W. Rieß[1]) hin, nach der man den Gehalt an Wollfett und Mineralöl mit ziemlicher Genauigkeit aus dem Gehalt des Degras an Unverseifbarem und dessen Acetylzahl berechnen kann. Wie Untersuchungen gezeigt haben, ist die Menge an Unverseifbaren der für die Degrasfabrikation geeigneten Wollfette ziemlich konstant. Z. B. beträgt der Mittelwert an Unverseifbaren bei deutschen Wollfetten 42,4%, bei englischen Wollfetten 42,25% und bei französischen Wollfetten 48,9%. Die Bestimmung der Acetylzahl des Unverseifbaren von Wollfetten verschiedener Herkunft ergab recht konstante Werte (im Mittel 150). Wenn man daher den gefundenen Gehalt an Unverseifbarem mit dessen Acetylzahl multipliziert und durch 150 dividiert, erhält man das Wollfettunverseifbare und kann damit den Wollfettgehalt selbst annähernd berechnen. Durch Abziehen des Wollfettunverseifbaren vom Gesamtunverseifbaren erhält man annähernd den Mineralölgehalt. Da die für die Degrasfabrikation geeigneten Mineralöle die Acetylzahl 0 haben, so beeinflußt der Mineralölgehalt des Degras die Wollfettbestimmung nicht. Anders verhält es sich bei Tranen, die im Mittel etwa 1,4% Unverseifbares enthalten. Hier muß zur Ausgleichung des entstehenden Fehlers eine Korrektur angebracht werden. Die Brauchbarkeit der Methode hat W. Rieß durch einige Analysenergebnisse bewiesen. Weiterhin hat der Verfasser eine Methode zur Bestimmung des Wassers angegeben, da die Methode von

[1]) Collegium 1936, S. 343.

W. Fahrion stets um 0,5% zu hohe Werte und die Xylol-Methode, abgesehen von den großen Einwagen, zu niedrige Werte gibt. W. Rieß hat folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Etwa 3 *g* Degras werden in ein 100 *ccm*-Becherglas (hohe Form) schnell eingewogen und auf einem stark siedenden Wasserbad 3mal mit je etwa 20 *ccm* Äther-Alkohol (1:1) abgedampft. Hierauf wird noch einmal mit 10 *ccm* absolutem Alkohol abgedampft und nach dem Verschwinden des Alkoholgeruches noch weitere 40—60 Min. auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach dem Erkalten wird zurückgewogen und der Verdampfungsverlust in Prozent der Einwage ausgerechnet. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0{,}15\%$. Diese Methode ist auch bei schwach oxydierten Tranen anwendbar.

F. Neumüller.

Gerbstoffauszüge. Eine neue Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Sulfitcellulose in pflanzlichen Gerbstoffauszügen hat C. van der Hoeven[1]) ausgearbeitet und wie folgt beschrieben: 400 *mg* Trockenextrakt werden mit 44 *ccm* Alkohol und 15 *ccm* Äther versetzt und nach Zugabe von 15 *ccm* 72%iger Schwefelsäure 15 Min. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man zur Lösung 25 *ccm* Wasser und destilliert. Das erhaltene Destillat versetzt man mit Kalilauge und destilliert nochmals zu einem Volumen von 16,5 *ccm*. Davon werden 3 *ccm* nach Denigès auf Methylalkohol geprüft und die Färbung nach 1 Stde. nach Zusatz von 25 *ccm* Wasser in 5,5 *ccm* hoher Schicht bei durchfallendem Licht in Lovibondeinheiten (Blau + Rot) gemessen. Die Ergebnisse bei natürlichen Gerbextrakten liegen zwischen 0,0 (Tannin) und 15,6 (Mangroveextrakt), bei synthetischen Extrakten bei 0. Ein Zusatz von Sulfitablauge zeigt ein starkes Ansteigen, z. B. bei 25% Sulfitablaugezusatz auf 64,8 Farbeneinheiten. Weitere Versuche hat der Verfasser an mit Anilin und Kohlensäure erhaltenen Niederschlägen ausgeführt. Obwohl hierbei synthetische Gerbstoffe deutliche Niederschläge lieferten, konnte Methylalkohol nur in Spuren nachgewiesen werden.

Einige Bemerkungen über die Cinchoninreaktion zum Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in ihrer Abhängigkeit von der Anwesenheit von Gerbstoff, der Acidität der Lösung und insbesondere der Fällungstemperatur haben O. Gerngroß und H. Herfeld[2]) veröffentlicht. In einer Gemeinschaftsarbeit[3]) der Kommission für qualitative Gerbstoffanalyse wurden bereits nähere Einzelheiten über das Wesen, die Fehlerquellen und die günstigsten Ausführungsbestimmungen der Cinchoninreaktion besprochen und veröffentlicht. Insbesondere durch den von F. Müller[4]) angegebenen Verbesserungsvorschlag wird der Sulfitierungsfehler weitgehend unterdrückt, wobei allerdings die Nachweisgrenze der Reaktion auf 6—7% Sulfitcelluloseablauge vermindert wird. Die Verfasser haben nun das Wesen der Cinchoninreaktion an Hand von Versuchen eingehend

[1]) Nederl. Leder-Ind. 1935, Nr. 41: durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 4015 (1935). — [2]) Collegium 1933, S. 66. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 66, 67 (1934). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 68, 69 (1934).

studiert und fernerhin ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren festgestellt. Die Versuche haben folgende Ergebnisse gezeitigt:

1. In den bei der Cinchoninreaktion entstehenden hitzebeständigen Fällungen liegen Kombinationsverbindungen zwischen Sulfitcelluloseablauge, pflanzlichem Gerbstoff und Cinchoninsalz vor. Der Gerbstoff ist bei diesen Fällungen in gebundener Form vorhanden.

2. Der Ausfall der Cinchoninreaktion wird sowohl durch die Acidität der Lösung als auch durch die Fällungstemperatur beeinflußt.

a) Mit zunehmender Acidität der Lösung kann der bekannte „Sulfitierungsfehler" der Reaktion verringert bzw. ausgeschaltet werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß durch die lösende Wirkung der Säure auch die unter 1. genannte Verbindung teilweise gelöst wird. Dadurch wird die Nachweisgrenze von Sulfitcelluloseablauge derart verschoben, daß die Brauchbarkeit der Reaktion in Frage gestellt wird.

b) Mit steigender Fällungstemperatur wird ebenfalls der „Sulfitierungsfehler" immer mehr verringert und schließlich ausgeschaltet. Allerdings findet auch hier eine Verminderung der Schärfe der Reaktion statt, die auf die teilweise Auflösung des Cinchonin-Lignosulfosäure-Gerbstoff-Niederschlages in der Wärme zurückzuführen sein dürfte. Nach dem von F. Müller angegebenen Verbesserungsvorschlag liegt die günstigste Temperatur für die Cinchoninreaktion bei 70° C. Der „Sulfitierungsfehler" wird bei dieser Temperatur ausgeschaltet, allerdings unter gleichzeitiger Zurückdrängung der Nachweisgrenze von 3% auf 6—7% Sulfitcelluloseablauge.

Über Nachweis und quantitative Bestimmung der Sulfitierung in Quebracho-Gerbstoffauszügen haben O. Gerngroß und H. Herfeld[1]) einen Bericht veröffentlicht, in dem sie darauf hinweisen, daß die bis vor kurzer Zeit üblichen Methoden zur qualitativen Erkennung einer Sulfitierung in pflanzlichen Gerbstoffauszügen völlig unzulänglich sind. Insbesondere wird durch diese Methoden nur das frei in Lösung vorhandene Sulfit bzw. Bisulfit erfaßt, das auch zur bloßen Verhinderung von Gärungserscheinungen zugesetzt sein kann, während das beim Sulfitierungsprozeß eigentlich wirksame, ins Gerbstoffmolekül aufgenommene Sulfit nicht erfaßt wird. Die gleichen Unzulänglichkeiten gelten auch für die meisten Vorschläge, die zur quantitativen Bestimmung des Sulfitierungsgrades gemacht worden sind.

Lediglich die in den letzten Jahren von M. Auerbach[2]) und von F. Stather und R. Lauffmann[3]) ausgearbeiteten Methoden ermöglichen den einigermaßen sicheren Nachweis der Sulfitierung. Die Verfasser haben nun die Ergebnisse dieser beiden Methoden miteinander verglichen und gleichzeitig versucht, die Beeinflussung durch die Anwesenheit von Sulfitcelluloseablauge auszuschalten. Zu diesem Zweck haben die Verfasser die Methode Auerbach in einer etwas modifizierten Form angewendet und fernerhin das von Stather und Lauffmann bisher nur

[1]) Collegium 1933, S. 602. — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 65 (1934). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 64 (1934).

qualitativ ausgearbeitete Verfahren in eine quantitative Methode umgewandelt. Um gute Vergleichswerte zu bekommen, wird nicht der flüssige oder feste Extrakt eingewogen, sondern von einer analysenstarken Lösung ausgegangen. In 50 *ccm* dieser Lösung wird dann nach Auerbach[1]) die Schwefelsäure bestimmt. Um eine vollständige Ausfällung der Protokatechingerbstoffe zu ermöglichen, wird bei der Formaldehyd-Salzsäurebehandlung, dem Vorschlag von Leopold Pollak[2]) entsprechend, 1 *g* Harnstoff zugefügt. Gerngroß und Herfeld weisen noch darauf hin, daß Wasserstoffsuperoxyd (30%ig DAB VI) mitunter Schwefelsäure oder Kieselsäure enthalten kann. Da das Perhydrol „zur Analyse" zu teuer ist, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, mit Wasserstoffsuperoxyd DAB VI und garantiert sulfitfreiem Quebrachoextrakt eine Kontrollbestimmung auszuführen und den dabei erhaltenen Bariumsulfatniederschlag bei den späteren Analysen in Abzug zu bringen. Die Methode Stather und Lauffmann[3]) haben die Verfasser, wie bereits erwähnt, zu einem quantitativen Verfahren ausgestaltet. An Stelle der teuren Jod-Jodkaliumlösung verwenden sie eine etwa 0,1 n-Bromlösung, da hierin die Oxydation von Sulfit zu Sulfat ebenfalls quantitativ verläuft.

Ausführung: 200 *ccm* der analysenfertigen Lösung werden mit 5 *ccm* 45%iger Phosphorsäurelösung angesäuert und dann zum Sieden erhitzt, bis die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft ist. Die Dämpfe werden in einer mit Wasser oder Eis gut gekühlten, mit 200 *ccm* etwa 0,1 n-Bromlösung gefüllten Vorlage geleitet. Nach Beendigung der Destillation wird das überschüssige Brom durch Kochen entfernt, in der Lösung das Sulfat in bekannter Weise quantitativ bestimmt und damit das freie Sulfit ermittelt. — Der Destillationsrückstand wird nach dem Abkühlen mit Natronlauge neutralisiert, mit 5 *ccm* 33%iger Natronlauge versetzt und 30 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Phosphorsäure neutralisiert und mit 5 *ccm* Phosphorsäure angesäuert; dann werden die bei gelindem Sieden entstehenden Dämpfe in eine zweite Bromwasservorlage geleitet. Die hierbei entstehende Schwefelsäure ist ein Maß für das im Gerbstoffmolekül gebundene Sulfit.

Die Verfasser haben nun nach der Methode von Auerbach und derjenigen von Stather und Lauffmann reinen unbehandelten Quebrachoextrakt sowie einen Quebrachoextrakt, der mit 1, 3, 5, 10 und 20% Sulfitgemisch behandelt worden war, untersucht. Dabei konnten sie, wie bereits M. Bergmann und G. Pojarlieff, feststellen, daß die vom Gerbstoff aufgenommene schweflige Säure im Molekül teils fest gebunden, teils durch Alkali wieder abspaltbar ist, und daß diese Mengen, sofern die Sulfitierung nicht extrem lang ausgedehnt wird, im Verhältnis 1:1 stehen. Da nun nach der Methode Auerbach der gesamte ins Gerbstoffmolekül aufgenommene Schwefel, nach Stather und Lauffmann nur der durch Alkali abspaltbare Anteil erfaßt wird, so muß nach der ersten Methode stets der doppelte Sulfitgehalt gefunden werden. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, ist dies auch der Fall bis auf eine Aus-

[1]) a. a. O. — [2]) Der Gerber **56**, 45, 56 (1930). — [3]) a. a. O.

nahme, wo es sich um einen sehr schwach sulfitierten Extrakt handelt. Somit wird durch Kombination beider Methoden eine bequeme Unterscheidung des gebundenen Sulfits in einen durch Alkali abspaltbaren und in einen nicht abspaltbaren Anteil ermöglicht. Die Verfasser haben die Versuche mit abgelagerten Auszügen vorgenommen; inwieweit dieses Gleichgewicht auch bei frisch sulfitierten Extrakten besteht, müssen weitere Versuche zeigen.

Im zweiten Teil ihrer Arbeit haben Gerngroß und Herfeld die Ausschaltung des durch Sulfitcelluloseablauge verursachten Fehlers bei der Bestimmung des Sulfitierungsgrades besprochen und eine Methode angegeben, die es gestattet, den Sulfitierungsgrad auch bei Anwesenheit von Sulfitcelluloseablauge zu bestimmen. Die Vorschrift lautet: 50 *ccm* der analysenfertigen Lösung werden in einer Stöpselflasche mit genau 5 *ccm* Anilin durchgeschüttelt, unter guter Kühlung mit genau 20 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und wieder kräftig durchgeschüttelt. Nach genau 15 Min. wird filtriert; 50 *ccm* des Filtrates werden zur Prüfung nach Auerbach abpipettiert. Bei der Methode Stather-Lauffmann wird die Anilin-Salzsäurefällung mit vierfachem Ansatz durchgeführt; vom Filtrat werden 200 *ccm* zur weiteren Untersuchung verwendet. Die Lösung wird jetzt alkalisch gemacht, durch mehrfaches Ausäthern von der Hauptmenge des Anilins und dann auf dem Wasserbad vom Äther befreit, neutralisiert und auf einen Gehalt an freiem Sulfit bzw. auf das Vorliegen einer Sulfitierung geprüft. Die erhaltenen Bariumsulfatmengen werden nach Abzug von 2,5 *mg* bei der Methode Auerbach und 15 *mg* bei der Methode Stather-Lauffmann mit 1,5 multipliziert. Der Abzug von 2,5 *mg* bzw. 15 *mg* muß erfolgen, weil die Anilinverbindung der Lignosulfosäure in analytischer Hinsicht nicht so unlöslich in Wasser ist wie etwa Bariumsulfat, sondern eine Löslichkeit besitzt, die für quantitatives Arbeiten immerhin ins Gewicht fallen kann. Werden jedoch stets die gleichen Arbeitsbedingungen genau eingehalten, so bleibt auch der auf der Löslichkeit der Lignosulfosäure-Anilin-Salzsäure-Verbindung beruhende Fehler ziemlich konstant und kann durch eine empirisch ermittelte Korrektur ausgeschalten werden.

Die Versuche wurden bisher nur mit Quebrachoextrakten ausgeführt und mußten hinsichtlich ihrer Gültigkeit für die Sulfitierung anderer Gerbextrakte erst erprobt werden. F. Neumüller.

Namen- und Sachverzeichnis

zum 113. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abegg, R., Auerbach, Fr. und Koppel, I. Handbuch der anorganischen Chemie IV. Band, 3. Abteilung, 2. Teil A, Lieferung 3 284 [L].

Acharya, C. N. Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff in organischen Verbindungen, Böden und pflanzlichem Material 368.

Afanassjew, A. Bestimmung der Ausscheidungen in Leinöl 237.

Agostini, P. siehe Mazzetti, C.

Aisenstadt, J. Mikrobestimmung von Schwefel nach Pregl 294.

Alber, H. siehe Jantsch, G.

Alcock, R. S. Bestimmung von Borsäure in Lebensmitteln 227.

Alexander, H. B. Feuchtigkeitsbestimmung von Dynamit und anderen Sprengstoffen 442.

Alexander, J. C. Bestimmung von Mangan in Guß- und Masseleisen 356.

Alimarin, I. P. und Iwanoff-Emin, B. N. Colorimetrische Bestimmung des Germaniums 220.

Almasy, F. siehe Miescher, G.

Ammon, R. siehe Hinsberg, K.

Amy, L. und Mellissinos, J. Kennzeichnung von verbrannten Druckpapieren 158.

Anderson, A. B. siehe Tompsett, S. L.

Andrade, E. N. da C. und Chiong, Y. S. Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten 444.

Andrade, E. N. da C. und Rotherham, L. Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten 444.

Andrejew, N. S. Bestimmung von Butylaldehyd in den Abgängen der Fabrikation von synthetischem Kautschuk 457.

D'Ans, J. und Höfer, P. Bestimmung kleiner Bromidmengen in Gegenwart von viel Chlorid 452.

Antoine, G. Bestimmung von Silber in Arzneimitteln 378.

Atanasiu, J. A. Über die elektrometrische Bestimmung der seltenen Erden als Oxalate 276. — Elektrometrische Titration von Cer, Lanthan und Thorium 276.

Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. I. Elektrometrische Titration von Cer, Lanthan und Thorium 276.

Auerbach, Fr. siehe Abegg, R.

Awgustinik, A. Bestimmung von löslichen Salzen in Tonen 376.

Babko, A. K. Bestimmung von Aluminium in Silicaten 137.

Babler, B. J. siehe Schwoegler, E. J.

Bailey, K. C. Bestimmung der Oberflächenspannung 36.

Baljet, H. Farbreaktion der Digitaliskörper 378.

Balsbaugh, J. C., Larsen, R. G. und Lyon, D. A. Glaspumpe für die Umwälzung von Gasen 347.

Bames, E. siehe Juckenack, A.

Banerjee, P. C. VanadinII-sulfat als Reduktionsmittel in der Volumetrie 344.

Barle, K. siehe Gorbach, G.

Barr, G. Umwälzungspumpe für Gase 348.

Barta, R. siehe Kallauner, O.

Barthel, Chr. Biochemische Unterscheidung von Coli- und Aerogenes-Bakteriengruppen 68.

Bassal-Kudisch, T. S. siehe Berkman, J. P.

Baud, P. siehe Grignard, V.

Baur, E. und Glässner, A. Elektromotorisches Verhalten der Oxyde des Cers 305.

Bauschinger, C. Zur Analyse der Feinseifen 299.
Bayer, F. Gasanalyse 280 [L].
Beamish, F. E., Russell, J. J. und Seath, J. Direkte Bestimmung des Goldes 37.
Beck, G. Mikronachweis von Scandium 120.
Beck, H. H. und Weckel, K. G. Messung der Dicke dünner, fließender Flüssigkeitsschichten 351.
Becker, E. und di Gleria, J. Potentiometrische Bestimmung von Vitamin C 77.
Behrens, B. und Taeger, H. Mikro-Bleibestimmung mittels Dithizons in organischen Stoffen 161, 181.
Belani, E. Bestimmung von Kupfer und Mangan in Rohpapier 150.
Belowa, R. S. siehe Gerschenowitsch, M. S.
Benedetti-Pichler, A. A. Auswertung der Genauigkeit chemischer Analysenergebnisse 34.
Bentley, G. T. und Kirk, P. L. Bestimmung des Gesamtstickstoffs in kleinen Substanzmengen 357.
Berek, M., Männchen, K. und Schäfer, W. Tyndallometrische Messung des Staubgehaltes der Luft 283.
Berkman, J. P. und Bassal-Kudisch, T. S. Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Leder 458.
Bernard, A. Prüfung des Strontiumbromids nach dem belgischen Arzneibuch 381.
Bernoulli, A. L. und Stauffer, H. Eine einfache Variation der Schwefelbestimmung mit Hilfe der oxydierenden Alkalischmelze 340.
Bessabotnowa, A. P. siehe Schallfejew, W. M.
Bhargava, P. N. und Giri, K. V. Methode zum Erkennen von Cerealienmehlen allein und in Mischungen 141.
Bibikowa, W. I. Bestimmung des Rheniums in molybdänhaltigem Industriestaub 224.
Bidenko, D. N. siehe Lukjanowitsch, M. S.
Biffen, F. M. und Snell, F. D. Zusammenstellung verschiedener Methoden zur Untersuchung von Öl- und Wachsemulsionen 240.
Biltz, W. siehe Wrigge, F. W.
Binnington, D. S. und Geddes, W. F. Automatische Waage mit Registriervorrichtung 349.
Bischoff, M. A. siehe Mellet, R.
Black, J. H. siehe Thompson, Th. G.
Bláhá und Láska. Bromometrische Bestimmung von Stickstoff in Nahrungsmitteln 234.
Bleyer, B. siehe Juckenack, A.; Weiß, H.
Bobtelsky, M. und Kaplan, D. Bestimmung kleiner Mengen Jod 453.
Böse, Margarethe. Über einige Schwefelderivate des Isopropylamins 341.
Böttger, W. Induzierte Fällungen 393.
Bogosslowski, B. M. und Krassnowa, W. S. Nachweis von zweiwertigem Kupfer 288.
Bohanes, A. Bestimmung von Zusätzen der Mineralsalze in Farbstoffen und in anderen organischen hochmolekularen Stoffen 56.
Bokum, S. J. siehe Schmelow, I. A.
Bolotnikow, S. M. Untersuchung von Ichthyol 380.
Bonardi, J. P. und James, C. Trennung des Yttriums von den Yttererden 133.
Booth, H. S. und Mc Intyre, Lucille. Verwendbarkeit der einzelnen Trockenmittel für Exsiccatoren 442.
Bougault, J. und Cattelain, E. Nachweis und Bestimmung von Citral 160.
Bourion, F. siehe Urbain, G.
Bowles, J. A. C. und Partridge, H. M. Hydroxydfällungen der seltenen Erden und des Thoriums 132.
Bredig, G. und Walton, J. H. Bestimmung kleinster Mengen Jod 453.
Brell, W. Bestimmung des absoluten Trockengehaltes von Halbstoffproben in Blattform 151.
Breslauer, J. und Pictet, A. Über Kondensationsprodukte des Formaldehyds 430.
Bretsch, E. siehe Finger, H.
Brindle, H. Bestimmung von Antipyrin 72.

Brinton, P. H. M.-P. Ablesung von Mikrowaagen 349.
Brissaud, L. Messung des Abbaus technischer Cellulosen 300.
de Brouckère, Lucia und Petit, R. Colorimetrische Bestimmung von Silber 37.
Browning, B. L. und Ulm, R. W. K. Messung von Säure in Papier 152.
Browning, Ph. E. Bestimmung von Ce^{IV} durch Reduktion mit Arsentrioxyd 306.
Brukl, A. Elektrolytische Trennung der seltenen Erden 121. — Siehe auch Noddack, W.
Brunck, O. Zur quantitativen Bestimmung des Bleis 385.
Bruun, J. H. Glockenböden für Trennsäulen aus Glas 439.
Bruscaglioni, B. Prüfung des Auflösungsvermögens der empfindlichen photographischen Materialien 370.
Büchi, J. Gehaltsbestimmung von Ameisenspiritus 72.
Büttner, L. Analyse von Zirkon 216. — Siehe auch Prandtl, W.
Bukin, V. N. Bestimmung von Vitamin C 76.
Burkat, S. und Soibelman, B. Nachweis von Terpinhydrat, Terpentin und Kolophonium 71.
Burssuk, A. J. siehe Sanko, A. M.
Busquets, C. Normung der reinen Chemikalien 34.
Buttescu, D. Zur Bestimmung von Schwefel 294.
Bychowski, M. L. und Streletz, W. M. Feuchtigkeitsbestimmung in keramischen Rohstoffen und Halbfabrikaten 375.

Cannan, R. K. und Richardson, G. M. Über die katalytische Oxydation der Thioglykolsäure 190.
Carey, R. siehe Henwood, A.
Carr, C. J. siehe Krantz jun., J. C.
Carr, F. H. und Price, E. A. Farbreaktion der Carotinoide 79.
Carr, F. H. und Pyman, F. L. Die Ipecacuanha-Alkaloide 327.
Carrasco, O. Bestimmung der Farbtiefe von Tomatenkonserven 225.
Casier, H. Identifizierung und Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol, Dinitro-α-naphtholsulfosäure und Dinitro-α-phenol 384.
Castellani, F. Bestimmung der Hemicellulose in der Alkalicellulose 301.
Castiglioni, A. Gravimetrische Naphtholbestimmung mittels Formaldehyds 428. — Reaktion zwischen Formaldehyd und Naphtholen 428. — Schnellbestimmung des freien Schwefels in chromgegerbten Ledern 458.
Cattelain, E. siehe Bougault, J.
Cattelain, E. und Chabrier, P. Volumetrische Bestimmung von Phosphat 450.
Chabrier, P. siehe Cattelain, E.
Chang, F. T. siehe Mannich, C.
Chapman, G. siehe Giblin, J. C.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung von Zirkon 215.
Cheng, F. W. Ermittlung von Verfälschungen von chinesischem Holzöl 236.
Cherasskowa, J. und Korssunskaja, J. Direkte Kautschukbestimmung 454. — Bestimmung des freien Schwefels in Captax und Thiuram enthaltendem Gummi 455. — Bestimmung von adsorbiertem Schwefel in Kautschuk 455.
Cherasskowa, J. und Paramonowa, J. Bestimmung der Cellulose im Regenerat 301.
Chiang, M.-Ch. und Tseng, Ch.-L. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 295.
Chiong, Y. S. siehe Andrade, E. N. da C.
Chochlowkin, M. A. und Kalatschewa, A. W. Analyse von Gemischen von Schwefel- und Butylschwefelsäure 457.
Chodshajewa, L. Bestimmung von freiem und gebundenem Alkali in Ruberax 457.
Cholmjanskaja, S. M. Bestimmung der Feuchtigkeit im Leder 458.
Clark, E. P. Halbmikrobestimmung von Schwefel nach Carius 294.
Clark, G. L. und Gring, J. L. Über die Carotinoide von Gelbmais (Yellow Corn) 143.
Clarke, B. L., Wooten, L. A. und Struthers, J. D. Abtrennung und Bestimmung von Verunreinigungen im Blei 352.
Clay, J. P. siehe Whitehead, T. H.

Clifford, P. A. und Wichmann, H. J. Mikro-Bleibestimmung mittels Dithizons 162, 181.
Cohn, B. E. Bestimmung von Stickstoff in Roheisen 356.
Collier jun., V. Hilfsvorrichtung zum Glasblasen 349.
Mc Connell, T. A. siehe Schneider jun., H. F.
Contardi, A. und Erighian, S. Apparat für die Bestimmung von Stickstoff 367.
Mc Coy, H. N. Reindarstellung von Europium 122. — Trennung des Europiums von anderen seltenen Erdmetallen 126. — Jodometrische Bestimmung des Europiums 127.
Craig, L. C. Mikrodestillationsapparat 440.
Čůta, F. Einfluß der Alkalimetall-Kationen auf die Fällung des Zinkferrocyanids 398.

Dählmann, H. siehe Krauss, F.
Danckwortt, P. W. und Höll, K. Zur Mikrobestimmung von Blei mittels Dithizons 161, 181.
Daneš, V. Z. Capillarviscosimeter 445.
Davis, D. S. Wendepunkt im spezifischen Gewicht von Essigsäure 282. — Aräometernomogramme für Essigsäurelösungen 282.
Dayal, V. siehe Ray, R. C.
Dearden, W. H. Vervielfältigung von Schwefelabdrücken der Baumannprobe für Stahl 371.
Deckert, W. und Prathithavanija, B. Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Chlorpikrin in Luft, Wasser und Lebensmitteln 182.
Deighton, T. Präzisionsthermostat 283.
Deisler, H. siehe Schwarz, R.
Delvaux, E. Getrennte Bestimmung der Öl-, Linol- und Linolensäure 238.
Dennis, L. M. und Johnson, E. B. Extraktion von Germanium 221.
Déribéré, M. Fluorescenz der Naphthole 52. — Prüfung von Butter und ihren Verfälschungen im Woodschen Licht 64. — Anwendbarkeit der Fluorescenzindikatoren 346. — Eigenschaften der Säure Neville-Winther 347.
Deshusses, J. Analyse von Lebensmittelfarbstoffen 231.
Devine, J. M. und Lane, F. W. Bestimmung von Schwefel in weniger flüchtigen Petroleumölen 295.
Dewey, R. T. siehe Poe, Ch. F.
Diamant, W. Schnellbestimmung des Trockengehaltes von Kollerstoff 153.
Dietrich, K. siehe Freund, H.
Dietrich, S. und Hundhausen, G. Farbreaktion der Ascorbinsäure 77.
Disstanow, G. K. Bestimmung von Kalium 288.
Dolin, H. T. Abänderung des Thieleschen Schmelzpunktapparates 213.
Dolique, R. Schmelzpunktsbestimmung 213.
Dominikiewitz, M. Bestimmung des Aluminiums in Aluminiumacetatlösungen 71.
Mc Dowall, F. H. Büretten zur Formoltitration und zur direkten Caseinbestimmung in Milch 60.
Dowzard, E. und Russo, M. J. Schmelzpunktapparat für Schnellbestimmung 212.
Dubrowin, I. M. Bestimmung von drei- und fünfwertigem Arsen nebeneinander 47.
Dührsen, W. Anaerobe Sporenbildner in Milch 61.
Düsing, W. und Winckelmann, K. Schwefelbestimmung im Nickel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 419.
Dulfer, G. siehe van Nieuwenburg, C. J.
Dumble, Cl. R. siehe Fitger, A. K.
Dunker, M. F. siehe Jenkins, G. L.
Dupont, G. siehe Grignard, V.
Durham, H. E. Bestimmung der flüchtigen Säuren von Äpfelwein und anderen Getränken 226.
Dworkina, Ch. L. Zur Bestimmung von Fett, Wasser und Asche in Rohhäuten 459.
Dymow, A. M. Bestimmung von Mangan in Bronze 355.
Dymow, A. M. und Wolodina, O. A. Abtrennung des Titans durch Elektrolyse 42.
Dziewoński, K. und Pizoń, St. Über zwei isomere symmetrische α-β-Dinaphthopyrane 429.

Eastwood, P. R. Bestimmung der Bleichfähigkeit von Zellstoffpülpe 153.

Eck, H. siehe Erk, S.
Eckstein, H. C. und Grindley, H. S. Analyse von Eiweißsubstanzen 143.
Eddy, C. W. und De Eds, F. Colorimetrische Bestimmung von Phosphat 449.
De Eds, F. siehe Eddy, C. W.
Ehrhardt, U. Triodometer 322.
Emmel, V. M. siehe Rakestraw, N. W.
Endres, G. und Kaufmann, Liese. Bestimmung von Hydroxylamin, Nitrit und Nitrat in verdünnten Lösungen 359.
Enk, E. Über rheniumchlorwasserstoffsaures Kalium 223.
Epstein, S. S. Mikrobestimmung von Eisen in Bier 225.
Erighian, S. siehe Contardi, A.
Erk, S. und Eck, H. Beziehungen zwischen der kinematischen Zähigkeit in Saybolt-Sekunden und CGS-Einheiten 444.
Etienne, H. Untersuchung von Benzidinphosphormolybdat 449.
Evans, R. D., Finney, G. D., Kip, A. F. und Mugele, R. Nachweis geringer Mengen Thorium 45.
Evenson, O. L., Kime, J. A. und Forrest, S. S. Bestimmung kleiner Mengen von 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin in bestimmten Lebensmittelfarbstoffen 232.
Fatome, M. Bestimmung von Glycerin in pharmazeutischen Zubereitungen 381. — Siehe auch Fleury, P.
Fawcett, G. S. Farbmessung von Ölen mit dem Lovibond-Tintometer 240.
Fedorow, N. P. siehe Lukjanowitsch, M. S.
Feigl, F. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Auflage 284 [L].
v. Fellenberg, Th. Bestimmung der Saccharose und Melezitose in Honig 57. — Direkte Stärkebestimmung 143. — Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln 226.
Ferstater, P. O. siehe Jolsson, L. M.
Fester, G. A. Pyknometer 281.
Fife, J. M. Mikro- und Makro-Kjeldahlapparatur für Destillationen 36.
Finger, H., Bretsch, E. und Zeh, W. Zur Kenntnis des Naphtholgelbs S 54.
Finney, G. D. siehe Evans, R. D.
Fischer, Emil J. Laboratoriumsbuch für die organischen plastischen Kunstmassen (Preß- und Gußmassen), ihre Roh- und Hilfsstoffe 292 [L].
Fischer, Hans, Hummel, G. und Treibs, A. Über Acetate der Porphyrine und Hämine und über Rhodoporphyrin 336.
Fischer, Hellmut. Mikro-Bleibestimmung in Metall-Legierungen 161, 181. — Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse 161, 181.
Fischer, K. Laboratoriums-Emulgiermaschine 349.
Fischer, R. und Reisch, O. Nachweis von Schlafmitteln, besonders in Liquor und Blut 383.
Fischer, Walter. Analyse von Pflanzenschutzmitteln. II. Pyrethrum 1.
Fischer, W. M. und Wanag, G. Über eine Isomeres des Anhydrobisdiketohydrindens (Biindons) 32.
Fitger, A. K. und Dumble, Cl. R. Unterscheidung von pflanzlicher und tierischer Faser 235.
Fleury, P. und Fatome, M. Bestimmung von Glycerin 381.
Floderer, I. Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure 160.
Fogg, H. C. siehe Willard, H. H.
Fogg, H. C. und Hess, L. Trennung des Yttriums von den Yttererden 133.
Foresti, B. Gerät für katalytische Mikrohydrierungen im flüssigen Medium 283.
Forrest, S. S. siehe Evenson, O. L.
Forster, R. siehe Škramovský, S.
François, M. T. und Laffitte, N. Toxikologischer Nachweis von Blausäure 80.
Freund, H., Dietrich, K. und Schmitt, Karl. Colorimetrische Bestimmung von Silicium in Gußeisen 356.
Fridman, I. O. siehe Pletnik, I. I.

Fritz, F. Schnellbestimmung des Ölgehaltes von Leinsaat 237.
Frumkin, A. und Schlygin, A. Untersuchungen über die Platinelektrode 346.
Fuchs, H. J. siehe Zakrzewski, Z.
Fürst, E. siehe Kaiser, H.

Gad, G. und Naumann, K. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium in Wasser 145.
Garde, G. M. siehe Varma, P. S.
Garman, R. L. Fortlaufend anzeigendes Elektronenröhren-Leitfähigkeitsmeßgerät 344.
Garrett, O. F. siehe Overman, O. R.
Gauduchon-Truchot, Henriette. Zerstörung organischer Substanzen zum Nachweis von Stickstoff 367.
Gebauer, A. siehe Mayr, C.
Geddes, W. F. siehe Binnington, D. S.
Geddes, W. F. und Lehberg, F. H. Bewertung von Leinsaat 237.
Geilmann, W. und Wrigge, F. W. Mikronachweis von dreiwertigem Rhenium 221. — Über Doppelsalze von Rheniumtrichlorid mit Rubidium- und Caesiumchlorid 221.
Gelei, G. siehe Kocsis, E. A.
Gerin, C. Toxikologischer Nachweis von Phenol in Nahrungsmitteln 383.
Gerngroß, O. und Herfeld, H. Zum Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in Gerbstoffauszügen 461. — Nachweis und Bestimmung der Sulfitierung in Quebracho-Gerbstoffauszügen 462.
Gerschenowitsch, M. S., Belowa, R. S. und Ssamarzewa, I. A. Bestimmung von Allylsenföl in Luft 299.
Gesellschaft für Linde's Eismaschinen. Bestimmung des Gehaltes von Flüssigkeiten an festen Stoffen 233.
Giblin, J. C. und Chapman, G. Nachweis von Nitriten 361.
Gilfoil, W. S. Zur Bestimmung von Molekulargewichten durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung 213.
Giri, K. V. siehe Bhargava, P. N.
Glässner, A. siehe Baur, E.
di Gleria, J. siehe Becker, E.
Gluchowzewa, W. A. und Tschertok, W. R. Schnelle Eiweißbestimmung 234.
Godbole, N. N. siehe Varma, P. S.
Godbole, N. N. und Se, A. M. Bestimmung des Prozentgehaltes an Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure mittels der Rhodanzahl 238.
Goldschmidt, V. M. Isomorphie und isomorphe Mischbarkeit 395, 398.
Goldsmid, P. Bestimmung der Wolle in wollehaltigen Papieren und Pappen 154.
Goodhue, L. D. Temperaturregler für Thermostaten 282.
Gorbach, G. und Barle, K. Bestimmung der Honigdiastase 56.
Grandmougin, E. Gehaltsbestimmung der Azofarbstoffe 54.
Grant, A. J. und James, C. Trennung der seltenen Erden 133.
Grasser, G. Nachweis der Gerbart und der Beize bei Pelzen 459.
Greenfield, E. W. siehe Pfund, A. H.
Grewe, H. siehe van Royen, H. J.
Griebel, C. und Zeglin, H. Nachweis geringer Mengen Pektin in Speisequark 63.
Griffiths, J. G. A. Bestimmung von Roggen, Weizen und Gerste nebeneinander 142.
Grignard, V., Dupont, G., Locquin, R. und Baud, P. Traité de Chimie organique. Band V 51 [L].
Grindley, H. S. siehe Eckstein, H. C.; Hamilton, T. S.
Gring, J. L. siehe Clark, G. L.
Gros, R. Bestimmung des Hexamethylentetramins 53.
Großfeld, J. Handbuch der Eierkunde 297 [L]. — Siehe auch Juckenack, A.
Großfeld, J. und Payfer, R. Über Ahornsirup 59.
Grubitsch, H. siehe Jantsch, G.
Gull, H. C. Polarographische Bestimmung von Aluminium, Zink, Mangan und Blei in Magnesiumlegierungen 119.
Gurwitsch, T. A. siehe Kraft, W. B.
Gyémánt, A. siehe Michaelis, L.

Hackspill, L. und de Heeckeren, G. Volumetrische Elementaranalyse 436.

Hager, O. B. siehe Willard, H. H.
Hahn, M. siehe Noll, A.
Hahn, O. Ausfällung kleiner Substanzmengen mit krystallisierenden Niederschlägen 393.
Haitinger, M. Mikroskopische Luminescenzmethode 131. — Über die Thalleiochinreaktion 267. — Fluorescenzmikroskopie 279 [L]. — Sonderanwendungen der mikrochemischen Fluorescenzanalyse 350.
Hamilton, T. S., Nevens, W. B. und Grindley, H. S. Analyse von Eiweißsubstanzen 143.
Hamsík, A. Darstellung von Aceto-chloro-hämin 335. — Nachweis von Hämin 337, 338.
Hanle, W. und Heidenreich, F. Analyse von Gemischen organischer Stoffe 350.
Hantzsch, A. und Zortman, J. Darstellung von Methylbindon 23.
Harral, J. C. siehe Jaffé, F. W. M.
Harris, L. J. Bestimmung von Vitamin C 79. — Siehe auch Tillmans, J.
Harrison, H. A. Bestimmung der Lichtechtheit farbiger Papiere 154.
Hart, W. B. Apparat zur Bestimmung des Geruchs von Wasser 144.
Harte, R. A. Bestimmung von Stickstoff in Nitro- und Azoverbindungen 370.
Harwood, H. F. siehe Ismail, A. M.
Hawthorne, C. R. siehe Whitehead, T. H.
Hazslinszky, B. Mikroskopische Untersuchung von Zimt 234, 235.
Healy, C. S. Bestimmung der Viscosität 445.
Hebebrand, A. Kaliumgehalt in Trinkwässern 252.
de Heeckeren, G. siehe Hackspill, L.
Heidenreich, F. siehe Hanle, W.
Heisig, G. B. Thermostat für Temperaturen zwischen — 75° und + 25° 283.
Heller, A. Bestimmung des Staubniederschlags in der Umgebung von staubauswerfenden Industriewerken 298.
Hennig, Th. Photometrische Bestimmung der Leimung von Papier 155.
Henwood, A. und Carey, R. Verbesserungen bei der Kjeldahlbestimmung 368.
Herfeld, H. siehe Gerngroß, O.
Hershberg, E. B. Präzisions-Schmelzpunktsbestimmungs-Apparat 212. — Laboratoriumsrührer 348.
Hess, L. siehe Fogg, H. C.
Heukelekian, H. siehe Schulhoff, H. B.
Heyrovsky, J. Polarograph 128.
Highberger, J. H. Laboratoriums-Schüttelmaschinen 350.
Hillen, J. Untersuchung von Essigsäure 72.
Hillig, F. Colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Milch und Milchprodukten 60.
Hillyer, J. C. Zur Bestimmung der seltenen Alkalien 288.
Hinsberg, K. und Ammon, R. Nachweis von Ascorbinsäure im Harn 77.
Hitchens, R. M. Bestimmung von Acetylsalicylsäure 70.
Ho, K., Wan, C. S. und Wen, S. H. Bestimmung der Jodzahl von Holzöl 235.
Hochstein, J. P. Polarographische Sulfatbestimmung 120.
Hodgson, H. H. und Smith, E. W. Nachweis von Naphtholgelb S 54.
Höfer, P. siehe D'Ans, J.
Hölemann, H. Zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums 224.
Höll, K. Nachweis von Kienöl in Terpentinöl 237. — Siehe auch Dankwortt, P. W.
van der Hoeven, C. Bestimmung von Sulfitcellulose in pflanzlichen Gerbstoffauszügen 461.
Hofman, M. siehe Richter, A. F.
Holden, H. C. und James, C. Trennung des Yttriums von den Yttererden 133.
Holleck, L. und Noddack, W. Nachweis der seltenen Erden 124.
Holló, J. und Weiss, St. Colorimetrische p_H-Bestimmung 9.
Hotte, G. G. siehe Schwarz, E. R.
Hoyer, E. Über einige Abkömmlinge des Anhydrobisdiketohydrindens 32.
Hubbard, W. S. siehe Siebenberg, W.
Hüttig, G. F. siehe Škramovský, S.
Hüttig, G. F. und Schmeiser, H. Über den Verlauf der Rinmans-Grün-Reaktion 447.
Hummel, G. siehe Fischer, Hans.

Humphrey, B. J. Bestimmung von Guanidin in Kautschukmischungen und über dessen Verbrauch während der Vulkanisation 456.

Hundhausen, G. siehe Dietrich, S.

Hurd, L. C. siehe Schwoegler, E. J.

Hurley, F. H. Verwendung von Borax als acidimetrische Ursubstanz 343.

Hutchison, G. F. siehe Spaeth, C. P.

I.G.-Farbenindustrie. Registrierung des Staubgehaltes in Gasen 298.

Inagaki, E. siehe Shinoda, R.

Mc Intyre, Lucille siehe Booth, H. S.

Isensee, H. Bestimmung kleinster Mengen von freiem Sauerstoff 365, 366.

Ismail, A. M. und Harwood, H. F. Trennung des Thoriums von den seltenen Erden 219. — Bestimmung von Kalium als Kalium-Silber-Kobaltinitrit 286.

Itano, A. und Tsuji, Y. Agarfestigkeitsprüfer 68.

Iwanoff-Emin, B. N. siehe Alimarin, I. P.

Jackson, D. T. und Parsons, J. L. Schnellbestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor in Zellstoffbleichlaugen 373.

Jackson, P. G. Bestimmung kleiner Bleimengen 351.

Jaffé, F. W. M. und Harral, J. C. Bakteriologische Untersuchung des Schwimmbeckenwassers 146.

Jahr, K. F. siehe Jander, G.

James, C. Trennung der Yttererden 133. — Trennung der seltenen Erden 133. — Siehe auch Holden, H. C.; Grant, A. J.; Bonardi, J. P.

Jamieson, G. S. siehe Kinney, R. S.

Jandebeur, W. siehe Schmidt, Erich.

Jander, G. und Jahr, K. F. Potentiometrische Titration von Aluminium 138.

Jander, W. und Krieger, A. Bestimmung von Sauerstoff in Metallen 361.

Janett, S. siehe Waser, E.

Janse, L. C. Storchreaktion bei erhitzter Milch 60.

Jantsch, G. Elektrochemische Bestimmung seltener Erden 131.

Jantsch, G., Alber, H. und Grubitsch, H. Über die Halogenide des Europiums 128.

Jaquet, P. A. Untersuchung elektrolytischer Niederschläge 35.

Jenkins, G. L. und Dunker, M. F. Bestimmung von Phenol in arzneilichen Präparaten 379.

Jensen, H. O. Zur Kenntnis der Reduktionsprobe der Kuhmilch 61.

Jermakow, A. Refraktometrische Ölbestimmung in Samen 236.

Jerofejef, B. und Mochalov, K. Untersuchung von Katalysator-Oberflächen 35.

Jezler, A. und Niederberger, W. Bestimmung von Vitamin C im Harn 78.

Jirkovský, R. Tüpfelnachweis von Verunreinigungen in Edelmetallkörnern 40.

Johnson, E. B. siehe Dennis, L. M.

Jölsson, L. M. und Ferstater, P. O. Bestimmung von Kupfer in Flotationsprodukten und Schlacken 289.

Jónás, J. siehe Szebellédy, L.

Jónás, J. und Szebellédy, L. Das Orcinaurin als Fluorescenzindikator 422.

Juckenack, A., Bames, E., Bleyer, B. und Großfeld, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 7. Band. Alkoholische Genußmittel 296 [L].

Judd, D. B. Bestimmung der Weiße von Papier 156. — Einheitsfarbenskala-Dreieck 156.

Juhlin, O. Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Glycerin in wäßrigen Lösungen 339.

Kagan, S. L. Bestimmung geringer Konzentrationen in der Alkalimetrie 343.

Kaiser, H. Toxikologischer Nachweis von Barbitursäurederivaten 383.

Kaiser, H. und Fürst, E. Bestimmung des Allylsenföls in Spiritus Sinapis 380.

Kalatschewa, A. W. siehe Chochlowkin, M. A.

Kallauner, O. und Barta, R. Bestimmung der Beständigkeit von keramischen Stoffen 375.

Kaplan, D. siehe Bobtelsky, M.

Karlik, Berta. Nachweis schwerer Edelgase in Helium 366.
Kassler, J. Bestimmung von Schwefel in Nickel 420.
Kaufmann, L. E. Bestimmung von Thorium 45.
Kaufmann, Liese siehe Endres, G.
Kefer, W. N. siehe Osetzki, W. E.
Keller, K. Rauminhaltsformel für die p_H-Berechnung bei Verwendung eines einfachen Colorimeterkeiles 8.
Kemp, A. R. und Mueller, G. S. Bestimmung der Kautschuk-Kohlenwasserstoffe 455.
Kime, J. A. siehe Evenson, O. L.
King, C. G. siehe Musulin, R. R.
Kinney, R. S. und Jamieson, G. S. Bestimmung von Linters in Baumwollsaat und von Cellulose in den Hülsen 302.
Kip, A. F. siehe Evans, R. D.
Kirk, P. L. Mikro-Kjeldahl-Destillationsgerät aus Glas 440. — Siehe auch Bentley, G. T.
Kisselnikow, W. N. siehe Minajew, W. I.
Klaassen, J. A. Toxikologischer Nachweis der Blausäure 79.
Kläui, K. siehe Miescher, G.
Klemenc, A. und Neumann, W. Bestimmung von Stickstoffdioxyd neben Stickoxyd 358.
Klemm, P. Harznachweis im Zellstoff 371.
Klinger, P. Bestimmung von Zirkonium in der Stahlanalyse 214.
Klughardt, A. Glanz- und Glättemessungen an photographischen Papieren 156. — „Glättezahl" für photographische Papiere 158.
Klumb, H. Vakuumpumpe 349.
Knjaginitschew, M. I. Bestimmung von Stickstoff in Pflanzenmaterial 367.
v. Knorre, G. Bestimmung von Ce^{III} 306.
Kocsis, E. A. und Gelei, G. Nachweis von Quecksilber^{I}-, Quecksilber^{II}- und Silbersalzen 354.
König, J. Kaliumgehalt in Trinkwässern 252.
Köster, A. Bestimmung der Feuchtigkeit in Getreide 140.
Köster, W. Interkrystalline Korrosion des Nickels 421.
Kogan, A. M. und Nassyrowa, K. M. Mikrobestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln 233.
Kolthoff, I. M. siehe Sandell, E. B.
Kolthoff, I. M., Laitinen, H. A. und Lingane, J. J. Kaliumjodid als Urtitersubstanz in der Permanganometrie 308.
Kolthoff, I. M. und Yutzy, H. Bestimmung kleiner Bromidmengen neben viel Chlorid 452.
Komarowsky, A. S. und Poluektoff, N. S. Nachweis von Molybdat 447.
Konopatzki, G. N. Methode zur Bewertung der Harzbestandteile von Faserstoffen, Holz und Zellstoff 301.
Konrad, E. siehe Schwarz, R.
Koppel, I. siehe Abegg, R.
Kořán, V. Trockenschrank 442.
Korenman, I. M. Nachweis geringer Mengen Phosphat 449.
Korssunskaja, J. siehe Cherasskowa, J.
Koslow, W. W. Analyse von Chinoidfarbstoffen 53.
Kraft, W. B. und Gurwitsch, T. A. Bestimmung von Mullit in feuerfesten Gegenständen 376.
Kraisman, P. siehe Tropp, M.
Kramer, M. M. siehe Whitnah, C. H.
Krantz jun., J. C. und Carr, C. J. Gehaltsbestimmung der Ferrocarbonat-Pillenmasse 382.
Krassnowa, W. S. siehe Bogosslowski, B. M.
Kraul, R. Erkennung der Schrift bei verbrannten Druckpapieren 159.
Kraus, J. Zur Mikrobestimmung von Blei mittels Dithizons 161, 181.
Krauss, F. und Dählmann, H. Über Halogenverbindungen des Rheniums 223.
Krieger, A. siehe Jander, W.
Kubelka, V., Němec, V. und Zuralev, S. Bestimmung der Feuchtigkeit in vegetabilischen Ledern 457, 458.
Kuhlberg, Leonid. Anwendung organischer Redoxsysteme in der qualitativen Analyse 35. — Nachweis von Cer 44. — Tüpfelnachweis des Cers 133.
Kuhlberg, Leonid und Lirzman, R. Colorimetrische Bestimmung geringer Kupfermengen 290.
Kuhlberg, L. M. und Sserebrjany, S. B. Reaktion von Silbersalzen mit Benzidin und o-Tolidin 354.

Kunerth, Bernice L. siehe Whitnah, C. H.
Kúnos, F. siehe Millner, T.

Labaune, L. M. Anwendung der Ramanfrequenzen zur Identifizierung von Ölen 236.
Laffitte, N. siehe François, M. T.
Laitinen, H. A. siehe Kolthoff, I. M.
Lambie, D. A. siehe Schoeller, W. R.
Landa, S. Bestimmung von Schwefel in flüssigen organischen Substanzen 295.
Lane, F. W. siehe Devine, J. M.
Larsen, R. G. siehe Balsbaugh, J. C.
Láska siehe Bláhá.
Lea, C. H. Bestimmung der Neigung von Ölen und Fetten zur Oxydation 239.
Lehberg, F. H. siehe Geddes, W. F.
Leithe, W. Schnellbestimmung des Ölgehaltes von Leinsaat 237.
Lemon, J. M. siehe Stansby, M. E.
Lendle, L. und Schmelzer, W. Baljetsche Farbreaktion der Digitaliskörper 378.
Lepape, A. Bestimmung von Edelgasen in Gasgemischen 431.
Leppert, Z. und Majewska, Z. Nachweis von Holzöl 235.
Leroy, A. M. Schnelle Bestimmung der Gesamt-Stickstoffverbindungen in der Milch 60.
Levin, H. Bestimmung des Bleigehaltes von Ölen und Schmierstoffen 239.
Lewis, D. Bestimmung von Ce^{IV} durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 306.
van Liempt, I. A. M. und van Wijk, W. Schnelle Bestimmung des Edelgasgehaltes in Stickstoff 448.
Lindner, A. F. und Patschky, A. Bestimmung von Magermilchpulver in Fleisch- und Wurstwaren 65.
Lindsly, C. H. Bestimmung des Schwefels in Gummimischungen 456.
Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
Lirzman, R. siehe Kuhlberg, Leonid.
Listowski, A. Unterscheidung der Gerstensorten durch die Phenolfärbung 140.
Little, L. L. Bestimmung der alkalischen Bestandteile von Backpulvern und Waschlösungen 299, 300.
Liu, Y.-P. Spezialpipette für Flüssigkeiten 348.
Lobanow, L. N. siehe Wladimirow, L. W.
Lobunetz, M. M. siehe Perié, M. I.
Loch, P. siehe Lockemann, G.
Lockemann, G. und Loch, P. Schüttelvorrichtung 350.
Locquin, R. siehe Grignard, V.
Lode, A. siehe Wanag, G.
Lombardo, D. Bestimmung von Arsen in Stählen 47.
Looyen, Apollonia siehe Reith, J. F.
Lorenz, W. Schnellbestimmung der Milchkeimzahl 59.
Lukjanowitsch, M. S., Fedorow, N. P. und Bidenko, D. N. Bestimmung von Chlorpikrin in Lebensmitteln 230.
Lunde, G. und Stiebel, F. Quantitative Fluorescenzmessungen an Olivenölen 236.
Lundgren, H. P. Bestimmung kleinster Jodmengen 453.
Lydén, R. Über die Autokatalyse im Reaktionssystem $Chrom^{III}$-oxyd-Bromat 344.
Lyon, D. A. siehe Balsbaugh, J. C.

Macarovici, C. G. siehe Spacu, G.
Madsen, E. H. Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff in Chloroform 70.
Männchen, K. siehe Berek, M.
Mahr, C. Bestimmung von Wismut als Wismut-Chrom-Rhodanid 136.
Majewska, Z. siehe Leppert, Z.
Makaron, J. B. siehe Osetzki, W. E.
Malandrucco, I. Toxikologischer Nachweis des Physostigmins 384.
Mann, D. Bestimmung von Pyrethrin 1.
Mannich, C. und Chang, F. T. Synthese von organischen Basen mit dreifacher Bindung 30.
Mantel, W. und Radmacher, W. Bestimmung des Pyritschwefels in Steinkohlen 146.
Marks, M. E. Direkte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Ölen 239.
Marsh, J. K. Darstellung von $Ytterbium^{II}$-sulfat durch elektrochemische Reduktion 123.

Martin, W. Mc K. Gaswäscher 348.
Massart, J. siehe Stainier, C.
Matthews, H. P. Bestimmung von Verunreinigungen in Quecksilber 355.
Mayer, G. siehe Prandtl, W.
Mayr, C. und Gebauer, A. Über die Verwendung von Thioglykolsäure in der quantitativen Analyse 189.
Mazzetti, C. und Agostini, P. Bestimmung von Arsen in Stählen 47.
Meek, H. O. Gehaltsbestimmung von Nitroglycerintabletten 382.
Melkon, B. Gerät zur Verdampfung entzündlicher Lösungsmittel im Laboratorium 441.
Mellet, R. und Bischoff, M. A. Anwendung von Chinin als Fluorescenzindikator 269.
Mellissinos, J. siehe Amy, L.
Menyhárth, P. Bestimmung des Alkoholgehaltes in Franzbranntweinen 240.
Menzel, H. Untersuchungen über Borax 343.
Merliss, M. N. und Petrowa, O. D. Bestimmung von Stickstoffdioxyd neben Stickoxyd in den Abgasen von Turmschwefelsäure-Anlagen 359.
Mesnard, P. Fällung von Methylenblau mit Cuprocyanwasserstoffreagens 53. — Bestimmung von Quecksilbercyanid 291.
Meyer, Hans. Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. III. Bd. Synthese der Kohlenstoff-Verbindungen. 1. Teil. Offene Ketten und Isocyclen 291 [L].
Meyer, K.-H. siehe van der Wyk, A.
Michaelis, L. Über das Redoxsystem Cystein-Cystin 190.
Michaelis, L. und Gyémánt, A. Colorimetrische p_H-Bestimmung 8.
Michlin, S. G. Polarographische Bestimmung von Eisen 120.
Miczyńska, B. und Miczyński, K. Unterscheidung von Weizensorten mittels der Phenolfärbung 140.
Miczyński, K. siehe Miczyńska, B.
Miehlich, R. Herstellung von Glasröhrchen mit sehr geringer Wanddicke 349.
Miernik, S. siehe Świetoslawski, W.
Miescher, G., Almasy, F. und Kläui, K. Fluorescenzspektrographischer Nachweis des 1,2-Benzpyrens 52.
Miller, C. C. siehe Payne, E. H.
Miller, H. S. Ursachen des Ammoniakverlustes bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 368.
Millner, T. Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. I. 83.
Millner, T. und Kúnos, F. Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R. II. 102.
Minajew, W. I. und Kisselnikow, W. N. Analyse von Azofarbstoffen 54.
Mitchell, W. J. siehe Speirs, J.
Mobley, R. L. Serienanordnung von Destillationsapparaten 439.
Mochalov, K. siehe Jerofejef, B.
Morgulis, S. und Spencer, H. C. Anwendung des Neßler-Reagenses auf die Makro-Kjeldahl-Stickstoffbestimmung 370.
Moureu, Ch. Bestimmung der Edelgase in Gasgemischen 431.
Mühlbach. Übergang von Ce^{IV} zu Ce^{III} 305.
Müller, A. siehe Waegner, A.
Mueller, G. S. siehe Kemp, A. R.
Müller, Herbert. Neue Untersuchungen über die Mikro-Verfahren zur Bleibestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon 161.
Müller, J. Nachweis der Milcherhitzung 60.
Mugele, R. siehe Evans, R. D.
Murawlew, L. N. Bestimmung der Säurebeständigkeit von Steinen, keramischen Waren und Massen für chemische Apparaturen 375.
Musulin, R. R. und King, C. G. Extraktion von Vitamin C aus Geweben 78.

Nassyrowa, K. M. siehe Kogan, A. M.
Naumann, K. siehe Gad, G.
Němec, V. siehe Kubelka, V.
Nencki, M. und Zaleski, J. Darstellung von Acetono-chloro-hämin 334.
Neu, E. Bestimmung der Alkalien in Trinkwässern 253.
Neumann, W. siehe Klemenc, A.
Nevens, W. B. siehe Hamilton, T. S.

Niederberger, W. siehe Jezler, A.
Niederl, Joseph B. und Niederl, V. Micromethods of quantitative organic Elementary Analysis 293 [L].
Niederl, V. siehe Niederl, Joseph B.
van Nieuwenburg, C. J. und Dulfer, G. A short Manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions. 3. Auflage 285 [L].
Nijk, D. R. Herstellung von Phenylarsinsäure 215.
Nikolajew, M. Siebanalyse von Kaolinen 375.
Nitsche, E. und Waibel, F. Bestimmung von Sauerstoff in Metallen 361.
Noddack, Ida. Röntgenspektroskopie 123.
Noddack, Ida und Noddack, W. Sauerstoff- und Halogenverbindungen des Rheniums 222.
Noddack, W. siehe Holleck, L.; Noddack, Ida.
Noddack, W. und Brukl, A. Elektrochemische Reduktion von Metallen der seltenen Erden 128.
Noll, A. und Hahn, M. Mikroskopischer Harznachweis im Zellstoff 371.
Nutting, P. G. Fehlermöglichkeiten bei der Pyknometrie durch Adsorptionserscheinungen 282.
Nyssens, P. Titrimetrische Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages 451.

Oberhoffer, P. Bestimmung von Sauerstoff in Metallen 361.
Orella, P. R. Toxikologischer Nachweis der Blausäure 79.
Orlow, I. E. und Xenofontowa, T. Bestimmungsverfahren für Haloide 68.
Osborn, R. A. und Wilkie, J. B. Prüfung von Metallen als Katalysatoren für das Kjeldahlverfahren 368.
Osetzki, W. E., Makaron, J. B. und Kefer, W. N. Differentialzahl als Indikator der Qualität von Fleisch- und Fischprodukten 64.
Ott, M. Die Grenzen der Titrationsanalyse 81.
Overman, O. R. und Garrett, O. F. Natriumbestimmung mit Zink-Uranylacetat 285.

Paikina, S. Sch. Bestimmung der Verdorbenheit von Rindfleisch 65.
Paramonowa, J. siehe Cherasskowa, J.
Park, B. Berechnung des Blindwertes bei volumetrischen Bestimmungen 343.
Parsons, J. L. siehe Jackson, D. T.
Partridge, H. M. siehe Bowles, J. A. C.
Patschky, A. siehe Lindner, A. F.
Pattee, Ch. L. Bestimmung der Reife der Baumwollfaser 374.
Patterson, H. S. Staubuntersuchung 284.
Patzsch, H. siehe Thiel, A.
Pauling, L. Isomorphie von Europium-, Strontium- und Bariumsulfat 122.
Pawlow, W. P. Schwefelwasserstoffreaktion bei der Genußfähigkeitsprüfung von Fleisch- und Speiseprodukten 64.
Payfer, R. siehe Großfeld, J.
Payne, E. H. und Miller, C. C. Viscosimeter 443.
Pemberton, M. H. Titrimetrische Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages 451.
Pentscheff, N. P. Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in organischen Verbindungen durch Vakuumverbrennung 431. — Über den Gehalt an Krypton und Xenon in natürlichen Gasen 431.
Perié, M. I. und Lobunetz, M. M. Titrimetrische Bestimmung von Silber mit Kaliumferrocyanid 36.
Petit, R. siehe de Brouckère, Lucia.
Petrowa, O. D. siehe Merliss, M. N.
Pettersson, H. Kurzwellensender für spektroskopische Untersuchungen 366.
Pfund, A. H. und Greenfield, E. W. Messung der Oberflächenspannung viscoser durchsichtiger Flüssigkeiten 445.
Piazza, J. Zur fraktionierten Destillation 438.
Pictet, A. siehe Breslauer, J.
Pizoń, St. siehe Dziewoński, K.
Pjatschenko, G. A. und Rajetzki, M. W. Bestimmung von Titan in Gußeisen und Stahl 42.

Pletnik, I. I., Welitschkowski, A. W. und Fridman, I. O. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft 350.
Podolskaja, M. und Sserga, M. Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamen 237.
Poe, Ch. F. und Dewey, R. T. Zur Stickstoffbestimmung in Aminoverbindungen 368.
Pollak, L. Nachweis der Sulfitierung in Gerbstoffauszügen 463.
Poluektoff, N. S. siehe Komarowsky, A. S.
Poremski, V. siehe Sannié, C.
Prandtl, W. Elektrolytische Trennung der seltenen Erden 121. — Trennung von Hafnium und Zirkonium 216.
Prandtl, W., Mayer, G. und Büttner, L. Zur Trennung von Hafnium und Zirkonium 216.
Prathithavanija, B. siehe Deckert, W.
Pratt, F. R. Destillierapparat 439.
Price, E. A. siehe Carr, F. H.
Procopio, M. Nachweis und Schnellbestimmung des Kobalts in kobalthaltigen Ölen 238.
Pulfrich, M. Untersuchung keramischer Rohstoffe und Erzeugnisse 375.
Pusstylnikowa, J. P. Bestimmung von Kohlenhydraten in fertigen Speisen 233.
Pyman, F. L. siehe Carr, F. H.

Quill, L. L. Kugelmühle 350.

Radmacher, W. siehe Mantel, W.
Rajetzki, M. W. siehe Pjatschenko, G. A.
Rakestraw, N. W. und Emmel, V. M. Bestimmung von in Wasser gelöstem Stickstoff 144.
Ramberg, L. Mikrowaagen 401.
Ratelade und Tschetvergoff. Bestimmung der substantiven Farbstoffe auf der Faser 302.
Ray, R. C. und Dayal, V. Mikro-Schnellmethode zur Schmelzpunktsbestimmung 213.
Reichel, E. und Stuzin, L. Quantitative Bestimmung kleiner Nickelmengen neben großen Mengen von Eisen. (Ein Beitrag zur quantitativen Spurenbestimmung) 389.
Reisch, O. siehe Fischer, R.
Reith, J. F. und Looyen, Apollonia. Die Titration der Alkalien in Trinkwässern 252.
Reschke, J. siehe Scheunert, A.
Reyerson, L. H. siehe Yuster, S. T.
Richardson, G. M. siehe Cannan, R. K.
Richter, A. F. Komplexchemie des Zentraleisens im Protohämin 334.
Richter, A. F. und Hofman, M. Über das Acetono-chloro-hämin bei der Blutexpertise 334.
Richter, M. Glanzmessungen an photographischen Papieren 156.
Rieke, R. und Schade, W. Bestimmung von Mullit in feuerfesten Gegenständen 376.
Riess, C. Zur Analyse von Degras und Moellon 459.
Riess, W. Bestimmung von Wollfett und Mineralöl in Degras 460.
Rinne, R. Untersuchungen über die Bildung von Molybdänblau 241.
Ripert, J. Bestimmung von Pyrethrin 1.
Roe, J. H. Bestimmung von Vitamin C als Furfurol 74.
Romanski, N. W. Chemische Charakteristik der Eiweißstoffe einiger Getreidearten 143.
Rosenthaler, L. Über die Nitroindandionate des Cocains und Novocains 31. — Prüfung von Arzneimitteln 378.
Rotherham, L. siehe Andrade, E. N. da C.
van Royen, H. J. und Grewe, H. Bestimmung von Zirkonium in feuerfesten Steinen und Anstrichmassen 215.
Rozeboom, J. Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform 71.
Rudolph, W. Bestimmung des Schwefelgehaltes organischer Substanzen mittels Katalysatoren 325.
Russell, J. J. siehe Beamish, F. E.
Russo, M. J. siehe Dowzard, E.
Ruzicka, L. siehe Staudinger, H.

Saarinen, P. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 294.
Sakoschtschikow, A. P. Methode der Lintersauswertung 301.

Sandell, E. B. und Kolthoff, I. M. Bestimmung kleiner Jodmengen 453.
Sannié, C. und Poremski, V. Absorptions- und Fluorescenzspektren einiger Derivate des Pyrens und des 1,2-Benzopyrens 51.
Sarudi (v. Stetina), I. Über die argentometrische Arsenbestimmung 248.
Sanko, A. M. und Burssuk, A. J. Bestimmung von Titan neben Eisen und Aluminium 41.
Schade, W. siehe Rieke, R.
Schäfer, W. siehe Berek, M.
Schallfejew, W. M. und Bessabotnowa, A. P. Elektrolytische Kupferbestimmung 290.
Schapiro, M. Bestimmung von Chloralhydrat 74.
Schenk, M. Farbreaktionen des drei- und vierwertigen Titans 42.
Scheunert, A. und Reschke, J. Gehalt von Gemüsekonserven an Vitamin C 225.
Schlygin, A. siehe Frumkin, A.
Schmatolla, O. Prüfung von Zinkkautschukpflastern auf ihre hautreizende Wirkung 381.
Schmeiser, H. siehe Hüttig, G. F.
Schmelow, I. A., Bokum, S. J. und Usspenskaja, J. A. Kontrolle von Gipsformen 374.
Schmelzer, W. siehe Lendle, L.
Schmid, Hans. Kalium-RheniumIV-chlorid und organische Derivate des vierwertigen Rheniums 224.
Schmidt, Erich, Tang, Y. C. und Jandebeur, W. Abänderung des Einstufenverfahrens zur Cellulosebestimmung 303.
Schmidt, Hanns. Bestimmung der substantiven Farbstoffe auf der Faser und der Adsorptionsfähigkeit von Cellulosematerial 302.
Schmitt, Karl siehe Freund, H.
Schmorl, K. Hektolitergewicht des Getreides als Wertmaßstab für seine Güte 142.
Schneck, H. siehe Wislicenus, W.
Schneider jun., H. F. und McConnell, T. A. Bestimmung der Viscosität geringer Ölmengen 444.
Schnorf, A. Bestimmung der überschüssigen Menge an Oxydationsmitteln in gereinigtem Wasser 145.
Schoeller, W. R. und Lambie, D. A. Bestimmung von Wismut als Phosphat 135.
Scholes, S. R. Behandlung des Magnesium-Ammonium-Phosphat-Niederschlages 451.
Schoorl, N. Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform 71. — Nachweis von Pyramidon 377.
Schubert, Maxwell. Über die katalytische Oxydation der Thioglykolsäure 190.
Schulhoff, H. B. und Heukelekian, H. Bestimmung der Brauchbarkeit eines Wassers für Trinkzwecke 145.
Schtscherbatschew, K. D. Bestimmung von Phenol in Salzsäure 377.
Schwarz, E. R. und Hotte, G. G. Bestimmung der Reife der Baumwollfaser 374.
Schwarz, R. und Deisler, H. Zur Existenzfrage des Zirkonmonoxyds 216.
Schwarz, R. und Konrad, E. Über die Existenz gasförmiger Hydride des Zirkoniums und Thoriums 216.
Schwoegler, E. J., Babler, B. J. und Hurd, L. C. Kupferselenit als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 369.
Se, A. M. siehe Godbole, N. N.
Seath, J. siehe Beamish, F. E.
Sekiguchi, H. siehe Ueno, Sh.
Selwood, P. W. Trennung seltener Erden 128.
Semiakin, F. M. Farbreaktionen seltener Erden 134.
Servigne, M. Nachweis von Spuren der seltenen Erden 130.
Sharp, P. F. siehe Troy, H. C.
Sharp, P. F. und Struble, E. B. Herstellung von destilliertem Wasser im Laboratorium 35.
Shinoda, R. und Inagaki, E. Messung der Viscosität von Acetylcellulose 303.
Siebenberg, W. und Hubbard, W. S. Bestimmung von Eisen in Bier 226.
Sieger, H. siehe Weiß, L.
Škramovský, S., Forster, R. und Hüttig, G. F. Kinetik der Entwässerung 335.
Smirnowa, J. W. siehe Sweschnikow, A. T.

Smith, E. R. und Wojciechowski, M. Differentialmethode zur Dichtemessung von Flüssigkeiten 282.
Smith, E.W. siehe Hodgson, H. H.
Smith, F. H. Rückschlagventile in Spritzflaschen 347.
Smith, W. Gehaltsbestimmung von Nitroglycerintabletten 382.
Snell, F. D. siehe Biffen, F. M.
Soane, O. V. siehe Whiteley, S.
Soibelman, B. siehe Burkat, S.
Spacu, G. und Macarovici, C. G. Reaktion des Kupfers mit Benzidin und Bestimmung von Kupferspuren 138.
Spaeth, C. P. und Hutchison, G.F. Bestimmung des Wassergehaltes in Glycerin 442.
Specht, W. Vorkommen von schwefliger Säure und Formaldehyd in Leichenteilen 384.
Speirs, J. und Mitchell, W. J. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 368.
Speller, F. N. Trennung von Eisen und Nickel 390.
Spencer, H. C. siehe Morgulis, S.
Squire, E. S. Bestimmung von Schwefel in gewissen Petroleumprodukten 296.
Ssamarzewa, I. A. siehe Gerschenowitsch, M. S.
Sserebrjany, S. B. siehe Kuhlberg, L. M.
Sserga, M. siehe Podolskaja, M.
Ssergejew, M. J. und Strojew, M. S. Feuchtigkeitsbestimmung in der Blöße, im lohgaren Leder und im Chromleder 458.
Stähler, A. Zur Kenntnis des Titans 43.
Stainier, C. und Massart, J. Bestimmung des Tetrachlorkohlenstoffs in pharmazeutischen Zubereitungen 70.
Stansby, M. E. und Lemon, J. M. Bestimmung von Fett in Fischfleisch 65.
Staudinger, H. und Ruzicka, L. Über die Pyrethrine I und II 1.
Stauffer, H. siehe Bernoulli, A. L.
di Stefano, F. Bestimmung von Bromid in chlorid- und jodidhaltigen Mineralwässern 452.
Stiebel, F. siehe Lunde, G.
Stiehler, R. D. Thermoregulatoren 283.
Streletz, W. M. siehe Bychowski, M. L.
Strishewski, I. I. Bestimmung von zweiwertigem Kupfer in ammoniakalischer Kupferlauge 289.
Strohecker, R. siehe Thiel, A.
Strohecker, R., Vaubel, R. und Tenner, A. Bestimmung des bei der Fettzersetzung angelagerten aktiven Sauerstoffs 66.
Strojew, M. S. siehe Ssergejew, M. J.
Struble, E. B. siehe Sharp, P. F.
Struthers, J. D. siehe Clarke, B.L.
Strzyzowski, C. Toxikologischer Nachweis von Barbitursäure-Derivaten 383.
Stüwe, W. Bestimmung der Seife in Arzneimitteln 379.
Stuzin, L. siehe Reichel, E.
Šula, J. Nachweis von Hämin 337.
Sweschnikow, A. T. und Smirnowa, J. W. Bestimmung des Arsens in Stahl und Roheisen 47.
Świetoslawski, W. Destillationsapparat 439.
Świetoslawski, W. und Miernik, S. Bestimmung geringer Wassermengen in festen organischen Substanzen 441.
Świetowslawski, W., Wojciechowski, M. und Miernik, S. Bestimmung des Wassergehaltes von Benzoesäure 441.
Szebellédy, L. siehe Jónás, J.
Szebellédy, L. und Jónás, J. Die Chininsäure als Fluorescenzindikator 266. — Die 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure als Fluorescenzindikator 326. — Nachweis der Molybdänsäure 446.
Szebellédy, L. und Madis, W. Titrimetrische Bestimmung von dreiwertigem Arsen mit Kaliumbromat 45.

Taeger, H. siehe Behrens, B.
Tang, N. K. siehe Willard, H. H.
Tang, Y. C. siehe Schmidt, Erich.
Tang, Y. C. und Wang, H. L. Bestimmung von Cellulose 304.
Tang, Y. C. und Yen, W. H. Cellulosebestimmung nach dem modifizierten Einstufenverfahren 303.
Tchetcheroff, Elisée. Identifizierung und Bestimmung des Milchfettes 59.

Teiss, R. W. Bedeutung der Jodidkonzentration in verdünnten Jodlösungen 343.

Tenner, A. siehe Strohecker, R.

Thiel, A., Strohecker, R. und Patzsch, H. Taschenbuch für die Lebensmittelchemie 298 [L].

Thomae, E. Mikrobestimmung von Phosphorsäure und Kalk in der Lebensmittelchemie 231.

Thompson, Th. G. und Black, J. H. Bestimmung von Chlorpikrin in Wasser 185.

Tillmans, J. und Harris, L. J. Bestimmung von Vitamin C 79.

Tischer, J. Über die Bildung von Molybdänblau 241.

Tomingas, Alma. Beurteilung des Frischezustandes von fetten Ölen 239.

Tompsett, S. L. und Anderson, A. B. Anwendung von Dithizon in der chemischen Analyse 168, 182.

Tougarinoff, B. Bestimmung von Arsen in metallischem Zinn 48.

Torrisi, D. Halbmikrobestimmung der Phosphor- und Lipoidfraktionen in der Milch 62.

Torrisi, F. Erkennung von Speise-Sansaöl 67.

Treadwell, W. D. und Zürcher, M. Potentiometrische Titration von Aluminium 138.

Treibs, A. siehe Fischer, Hans.

Trofimow, A. W. Photometrische Bestimmung geringer Nitratmengen in Wasser 146.

Tropp, M. und Kraisman, P. Bestimmung von Adrenalin in Arzneigemischen 73.

Troy, H. C. und Sharp, P. F. Haltbarmachung der zur Milchsäurebestimmung aufzubewahrenden Milchproben 61.

Tschertok, W. R. siehe Gluchowzewa, W. A.

Tschetvergoff siehe Ratelade.

Tschopp, W. Bestimmung von Vitamin C im Harn und in wäßrigen Lösungen 77.

Tseng, Ch.-L. siehe Chiang, M.-Ch.

Tsuji, Y. siehe Itano, A.

Turi, M. Mikrochemische Papieruntersuchung 158.

Tuttle, F. E. Neue Geräte für analytische Laboratorien 349.

Ubaldini, I. Schnellbestimmung von Kupfer in Pyriten 289.

Ueno, Sh. und Sekiguchi, H. Zur Kupplung und Bestimmung von Farbstoffzwischenprodukten 54.

Ulm, R. W. K. siehe Browning, B. L.

Urbain, G. und Bourion, F. EuropiumIII-chlorid 128.

Urry, W. D. Bestimmung des Thoriumgehaltes von Gesteinen 217. — Bestimmung von Radium in Gesteinen 218.

Usspenskaja, J. A. siehe Schmelow, I. A.

Varma, P. S., Godbole, N. N. und Garde, G. M. Bestimmung der Hexabromidzahl von Ölen und Fetten 238.

Vaubel, R. siehe Strohecker, R.

Vavrinecz, G. Ammoniumcuprochlorid als jodometrische Urtitersubstanz 343.

Velculescu, A. I. siehe Atanasiu, J. A.

Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten. Schnellverfahren zur Bestimmung der Tonerde im Portlandzement 304.

Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure. Einheitsmethode für die Bestimmung der Xanthogenat-Viscosität 372.

Voss, J. Phenolfärbung und Carotinoidgehalt von Weizen und ihre Verwendung zur Sortenunterscheidung 141.

Wachholz, L. Nachweis von Hämin 336.

Waegner, A. und Müller, A. Bestimmung von CerIII 306.

Wagenaar, M. Mikroreaktionen auf Pyramidon 376.

Wagenmann, K. Absorptionsgefäß 348.

Waibel, F. siehe Nitsche, E.

Walton, J. H. siehe Bredig, G.

Wan, C. S. siehe Ho, K.

Wanag, G. Einige Derivate der Indangruppe als Reagenzien auf Amine. I. Nachweis primärer Mono-

amine mittels Bindons 21. — Reaktion von Pyridin und seinen Homologen mit Bindon 23. — Über die Alkylierung von Bindon 24. — Kondensation von Bindon mit α-Halogen-carbonsäure-estern 24, 33. — 2-Nitro-indandion-(1,3) und seine Salze 24. — Darstellung von reinem Bindon 33. — Siehe auch Fischer, W. M.

Wanag, G. und Lode, A. Verwendung von Nitroindandion für die Isolierung und Identifizierung organischer Basen 24.

Wang, H. L. siehe Tang, Y. C.

Waser, E. und Janett, S. Bestimmung von Extraktionsmittelresten in coffeinfreiem Kaffee 234.

Wassiljew, A. M. Zersetzung von Analysenproben unter Vermeidung von Luftzutritt 34, 35.

Waugh, J. G. Bestimmung von Kohlendioxyd in Luft 299.

Weakley jun., C. E. Aufsatz für Kjeldahl-Destillierkolben 439.

Weckel, K. G. siehe Beck, H. H.

Weiß, H. und Bleyer, B. Milchzuckerbestimmung 66.

Weiß, L. und Sieger, H. Die titrimetrische Bestimmung von Ceroneben Cerisalzen 305.

Weiss, St. siehe Holló, J.

Welitschkowski, A. W. siehe Pletnik, I. I.

Weller, G. Bestimmung von Adrenalin mit Jod 73.

Wen, S. H. siehe Ho, K.

Werner, E. A. Zersetzung von Harnstoff 133.

West, E. Gerät für die Titration von Zuckerlösungen 344.

Wetrow, A. S. Bestimmung von Nitriten in Gegenwart von Nitraten und organischen Substanzen 233.

Whitehead, T. H., Clay, J. P. und Hawthorne, C. R. Potentiometrische Titration von Aluminium 138.

Whiteley, S. und Soane, O. V. Bestimmung des Gehaltes lichtempfindlicher Reproduktionsmaterialien an Silberhalogeniden 371.

Whitnah, C. H., Kunerth, Bernice L. und Kramer, M. M. Schnelle Bestimmung von Lactoflavin in Milch 61.

Wichmann, H. J. siehe Clifford, P. A.

van Wijk, W. siehe van Liempt, I. A. M.

Wilcoxon, F. Analyse von Pyrethrum 2.

Wildman, J. D. Bestimmung der Zahl der lebenden Schimmelkeime in Butter 63.

Wilkie, J. B. siehe Osborn, R. A.

Willard, H. H. und Fogg, H. C. Bestimmung von Gallium 133.

Willard, H. H. und Hager, O. B. Elektronenröhren-Schaltanordnung für Titrationen 345.

Willard, H. H. und Tang, N. K. Bestimmung von Aluminium 133.

Winckelmann, K. siehe Düsing, W.

Wislicenus, W. und Schneck, H. Einwirkung aromatischer Amine auf Bindon 22.

Wladimirow, L. W. und Lobanow, L. N. Titrimetrische Bestimmung des Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages 451.

Wojciechowski, M. Ebullioskopische Bestimmung geringer Wassermengen 442. — Siehe auch Smith, E. R.; Świetoslawski, W.

Wolff, L. K. Bestimmung von Vitamin A und Vitamin C 78.

Wolodina, O. A. siehe Dymow, A. M.

Wolstadt, R. Bestimmung von Campher und von Hexeton 377.

Wooddell, C. E. Methode zum Vergleich der Härte elektrisch erschmolzener und natürlicher Schleifmittel 148, 149.

Wooten, L. A. siehe Clarke, B. L.

Wrigge, F. W. siehe Geilmann, W.

Wrigge, F. W. und Biltz, W. Über den Molekularzustand von rotem Rheniumchlorid in Lösungen 221.

van der Wyk, A. und Meyer, K.-H. Vergleich verschiedener Viscosimeter 443.

Xenofontowa, T. siehe Orlow, I. E.

Yen, W. H. siehe Tang, Y. C.

Yuster, S. T. und Reyerson, L. H. Präzisions-Pyknometer 281.
Yutzy, H. siehe Kolthoff, I. M.

Zakrzewski, Z. und Fuchs, H. J. Mikro-Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 369.
Zaleski, J. siehe Nencki, M.
Zanni, L. Bestimmung des Gesamtkreatinins im Fleischextrakt 64.
Zeglin, H. siehe Griebel, C.
Zeh, W. siehe Finger, H.
Zimmer, E. Umsturz im Weltbild der Physik. 4. Auflage. 279 [L].
Zortman, J. siehe Hantzsch, A.
Zürcher, M. siehe Treadwell, W.D.
Zuralev, S. siehe Kubelka, V.
Zwikker, J. J. L. Untersuchung von Pentamethylentetrazol (Cardiazol) 72.
Zybina, B. S. Bestimmung von Kupfer in elektrolytischen Cyanidbädern 290.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absorptionsgefäß 348.
Acetanilid, Nachweis von Antipyrin und Salipyrin 379. — Reinheitsprüfung mittels Bindons 31.
Acetono-chloro-hämin, Darstellung zum Nachweis von Blut 334.
Acetylcellulose, Messung der Viscosität 303.
Acetylsalicylsäure, Bestimmung in Gegenwart medizinischer Produkte 70.
Acidimetrie, Anwendung von Borax als Ursubstanz 343.
Acridin, Fluorescenzindikator 347.
Adrenalin, Bestimmung 73.
Äpfelwein, Bestimmung der flüchtigen Säuren 226.
Aerogenes-Bakteriengruppen, Unterscheidung von Coli-Bakteriengruppen 68.
Ätherische Öle, Nachweis und Bestimmung von Citral 160.
Agarfestigkeitsprüfer 68.
Ahornsirup, Analyse 59.
Alkali, Bestimmung in Ruberax 457.
Alkalicellulose, Bestimmung der Hemicellulose 301.
Alkalien, Titration in Trinkwässern 252. — Seltene, Bestimmung 288.
Alkalische Bestandteile, Bestimmung in Backpulvern und Waschlösungen 299.
Alkohol, Bestimmung in Franzbranntwein 240.
Allylsenföl, Bestimmung, in Luft 299; in Spiritus Sinapis 380.
Aluminium, Bestimmung 41; colorimetrisch mittels Eriochromcyanin-R 83, 102; neben Titan und Eisen 41; in Aluminiumacetatlösungen 71; polarographisch in Magnesium-Legierungen 119; colorimetrisch in Wasser 145; in Silicaten 137; Einfluß des Anions zugesetzter Kalium- oder Natriumsalze auf die potentiometrische Titration 138. — Trennung von Eisen mittels Thioglykolsäure 200.
Aluminiumacetatlösungen, Bestimmung von Aluminium 71.
Ameisenspiritus, Gehaltsbestimmung und Haltbarkeit 72.
Amine, aliphatische, Reaktion mit Bindon 23. — Aromatische, Reaktion mit Bindon 24. — Acylierte, Reinheitsprüfung mittels Bindons 31.
p-Aminobenzoesäure-Esterabkömmlinge, Bestimmung 160.
Aminodiphenyle, Reaktion mit Bindon 26.
p-Aminotetraphenylmethan, Reaktion mit Bindon 26.
Aminoverbindungen, Zeitdauer der Stickstoffbestimmung 368.
Ammoniak, Ursachen des Verlustes bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 368.
Ammoniumcuprichlorid, Anwendung als jodometrische Urtitersubstanz 343.
Ammoniumphosphormolybdat, titrimetrische Bestimmung 451.
Anästhesin, Bestimmung 160.
Analyse, qualitative, Anwendung organischer Redoxsysteme 35. — Quantitative, Verwendung der Thioglykolsäure 189.
Analysenproben, Zersetzung unter Vermeidung von Luftzutritt 34.
Anilin, Nachweis mittels Bindons 24. — Bestimmung kleiner Mengen in Lebensmittelfarbstoffen 232.
Anorganische Chemie, Handbuch (R. Abegg, Fr. Auerbach und I. Koppel) 284 [L].
Antimon, Nachweis in Edelmetallkörnern 40.

Antipyrin, Nachweis in Acetanilid 379. — Bestimmung 72.
Arsen, Bestimmung, argentometrisch 248; von drei- und fünfwertigem nebeneinander 47; in Stahl und Roheisen 47; in metallischem Zinn 48. — Dreiwertiges, titrimetrische Bestimmung mit Kaliumbromat 45; Mikrobestimmung 46.
Arzneigemische, Bestimmung, von Adrenalin 73; des Camphers und des Hexetons 377.
Arzneimittel, Prüfung 378. — Bestimmung, von Seife 379; von Glycerin 381. — Organische, Bestimmung des Silbers 378.
Arzneimittelgemische, Nachweis von Terpinhydrat, Terpentin und Kolophonium 71.
Asche, Bestimmung in Rohhäuten 459.
Ascorbinsäure siehe Vitamin C.
Autokatalyse, Untersuchung im Reaktionssystem $Chrom_{III}$-oxyd-Bromat 344.
Azofarbstoffe, Analyse 54.

Backpulver, Bestimmung der alkalischen Bestandteile 299.
Balata, Kautschukbestimmung 455.
Barbitursäurederivate, toxikologischer Nachweis 383.
Baumwollfaser, Bestimmung der Reife 374.
Baumwollsaat, Bestimmung von Linters 302.
Benzoesäure, Wassergehalt 441.
1,2-Benzpyren, fluorescenzspektrographischer Nachweis 52. — Untersuchung der Absorptions- und Fluorescenzspektren 51.
Bier, Bestimmung von Eisen 225.
Bindon, Anwendung zum Nachweis, primärer Monoamine 21; von Pyridin 23; von aliphatischen Aminen 23; von aromatischen Aminen 24.
Blausäure, toxikologischer Nachweis 79.
Blei, Nachweis in Edelmetallkörnern 40. — Bestimmung 385; kleiner Mengen 351; polarographisch in Magnesium-Legierungen 119; Mikrobestimmung mittels Elektrolyse und Dithizon 161. — Bestimmung und Abtrennung, von Verunreinigungen 352; von Zinn 353.
Bleichfähigkeit von Zellstoffpülpe, Bestimmung 153.
Bleigehalt, Bestimmung in Ölen und Schmierstoffen 238.
Bleiglanz, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Blöße, Feuchtigkeitsbestimmung 458.
Blut, Nachweis, durch Darstellung von Acetono-chloro-hämin 334; von Schlafmitteln 383. — Bestimmung von Vitamin A 78.
Bodenanalyse, Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff 431.
Böden, Bestimmung von Stickstoff 368.
Borax, Anwendung als acidimetrische Ursubstanz 343.
Borsäure, Bestimmung in Lebensmitteln 227.
Brechweinstein, Nachweis von Kalium 379.
Brom, Bestimmung in Gemischen neben den übrigen Halogenen 68.
Bromid, Bestimmung in chlorid- und jodidhaltigen Mineralwässern 452.
Brom-Ion, Trennung von Chlor-Ion 69.
Bronze, Bestimmung, von Mangan 355; von Phosphor 449.
Butter, Bestimmung der Zahl der lebenden Schimmelkeime 63. — Prüfung von Verfälschungen 64.
Butylaldehyd, Bestimmung in den Abgängen der Fabrikation von synthetischem Kautschuk 457.

Caesium, Bestimmung 288.
Calcium, Trennung von Eisen mittels Thioglykolsäure 201.
Calciumcarbonat, Nachweis von Magnesium 379.
Campher, Bestimmung in Arzneigemischen 377.
Capillarviscosimeter 445.
Cardiazol, Untersuchung 72.
Carotinoide, Gehalt in Gelbmais 143.
Carotinoidgehalt von Weizen, Unterscheidungsmerkmal 141.
Casein, direkte Bestimmung in Milch 60.
Cellulose, Untersuchung 300. — Bestimmung 303; der α-, β- und γ-Cellulose 300; im Kautschukregenerat 301; in Baumwollhülsen 302. — Lintersauswertung 301. — Messung des Abbaus 300. — Adsorptionsfähigkeit für substantive Farbstoffe 302.
Cer, Nachweis 44; Tüpfelnachweis 133; Farbreaktionen 134. — Hydroxydfällung 132.

Cerealienmehle, Methode zum Erkennen 141.
Cerisalze, Bestimmung neben Cerosalzen 305.
Cerosalze, Bestimmung neben Cerisalzen 305.
Chinin, Anwendung als Fluorescenzindikator 347.
Chininsäure, Anwendung als Fluorescenzindikator 266.
Chinoidfarbstoffe, Analyse 53.
Chlor, Bestimmung, in Kalium- oder Natriumbromid 69; des Gehaltes in Zellstoffbleichlaugen 373.
Chloralhydrat, Bestimmung 74.
Chlor-Ion, Trennung von Brom-Ion 69.
Chloroform, Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff 70. — Unterscheidung von Tetrachlorkohlenstoff 71.
Chlorpikrin, Bestimmung in Lebensmitteln 230; colorimetrische Bestimmung geringer Mengen in Luft, Wasser und Lebensmitteln 182.
Chromleder, Bestimmung, der Feuchtigkeit 458; des Schwefels 458.
Cinchoninreaktion zum Nachweis von Sulfitcellulose-Ablauge 461.
Citral, Nachweis und Bestimmung in Lösungen und ätherischen Ölen 160.
Citronensäure, Nachweis von Weinsäure und Zucker 379.
Coffein, Nachweis, in Theobromin 379; in Theophyllin 379.
Coffeinlösung, Nachweis von Harnsäure 379.
Coli-Bakteriengruppen, Unterscheidung von Aerogenes-Bakteriengruppen 68.
Cyanid, Bestimmung 291.
Cyclohexylamin, Reaktion mit Bindon 29.

Degras, Analyse 459.
Destillation, Grundlagen der fraktionierten 438.
Destillationsapparat 439.
Dichlorfluorescein, Fluorescenzindikator 347.
Digitaliskörper, Baljetsche Farbreaktion 378.
6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure, Anwendung als Fluorescenzindikator 326.
Dinitro-α-naphthol (Martiusgelb), Unterscheidung von Dinitro-α-naphtholsulfosäure (Martiusgelb S) und Dinitro-α-phenol 384.
Dinitro-α-naphtholsulfosäure (Martiusgelb S), Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol (Martiusgelb) und Dinitro-α-phenol 384.
Dinitro-α-phenol, Unterscheidung von Dinitro-α-naphthol (Martiusgelb) und Dinitro-α-naphtholsulfosäure (Martiusgelb S) 384.
Druckpapiere, verbrannte, Kennzeichnung 158.
Dynamit, Bestimmung der Feuchtigkeit 442.

Edelgase, schwere, Nachweis im Helium 366.
Edelgasgehalt, Bestimmung in Stickstoff 448.
Edelmetallkörner, Nachweis von Verunreinigungen 40.
Eierkunde, Handbuch (J. Großfeld) 297 [L].
Eierteigwaren, Bestimmung von Phosphorsäure und Kalk 231.
Eisen, Nachweis in Edelmetallkörnern 40. — Bestimmung, polarographisch 120; neben Titan und Aluminium 41; in Bier 225. — Trennung, von Calcium mittels Thioglykolsäure 201; von Magnesium mittels Thioglykolsäure 204; von Titan mittels Thioglykolsäure 206; von Aluminium mittels Thioglykolsäure 200.
Eisenchlorid, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Eisenerz, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Eiweiß, schnelle Bestimmung 234.
Eiweißstoffe von Getreidearten, Charakteristik 143.
Elektrometrische Titration, fortlaufend anzeigendes Elektronenröhren-Leitfähigkeitsmeßgerät 344. — Elektronenröhren-Schaltanordnung mit Netzanschluß 345.
Elementaranalyse, Mikromethoden (Joseph B. Niederl und V. Niederl) 293 [L].
Emulgiermaschine 349.
Eosin, Fluorescenzindikator 347.
Eosingelb, Fluorescenzindikator 347.
Erbium, Trennung von Yttrium und Thorium 133.
Erden, seltene, Nachweis von Spuren 130. — Elektrochemische Bestimmung 131; Bestimmung als Oxalate 276. — Elektrolytische Trennung

121; Trennung von Thorium 219. — Elektrochemische Reduzierbarkeit der dreiwertigen Ionen 128. — Hydroxydfällungen 132.
Erythrosin, Fluorescenzindikator 347.
Erze, Bestimmung von Phosphor 449.
Esculin, Fluorescenzindikator 347.
Essigsäure, Untersuchung 72. — Wendepunkt im spezifischen Gewicht 282.
Europium, elektrolytische Fällung 121; jodometrische Bestimmung 127. — Trennung von anderen Metallen der seltenen Erden 126.
Exsiccatoren, Verwendbarkeit der einzelnen Trockenmittel 442.
Extraktionsmittelreste, Nachweis in coffeinfreiem Kaffee 234.

Farbstoffe, Analyse 53, 231. — Bestimmung von Mineralsalz-Zusätzen 55. — Substantive, Bestimmung auf der Faser 302; Adsorptionsfähigkeit von Cellulosematerial 302.
Farbstoffzwischenprodukte, Bestimmung durch Kupplung 54.
Fasern, Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen 235.
Faserstoffe, Bestimmung der Harzbestandteile 301.
Ferrocarbonat-Pillenmasse, Gehaltsbestimmung 382.
Ferrozirkon, Bestimmung von Zirkonium 215.
Feste Stoffe, Bestimmung des Gehaltes in Flüssigkeiten 233.
Fette, Nachweis von Terpentin 71. — Bestimmung, der Hexabromidzahl 238; der Neigung zur Oxydation 239; in Fischfleisch 65; in Rohhäuten 459.
Fett-Zersetzung, Bestimmung des angelagerten aktiven Sauerstoffs 66.
Feuchtigkeit, Bestimmung, von Dynamit und anderen Sprengstoffen 442; in Getreide 140; in vegetabilischen Ledersorten 457; in Schnitzeln und Leder 458; in der Blöße und im fertigen Leder „458; in keramischen Rohstoffen und Halbfabrikaten 375.
Feuerfeste Anstrichmassen, Bestimmung von Zirkonium 215.
Feuerfeste Gegenstände, Mullitbestimmung 376.
Fischfleisch, Bestimmung von Fett 65.
Fischprodukte, Kupfergehalt 233. — Bestimmung der Qualität 64.
Fleisch, Kupfergehalt 233.
Fleischextrakt, Bestimmung des Gesamtkreatinins 64.
Fleischlaken, Bestimmung von Nitrit 233.
Fleischprodukte, Bestimmung der Qualität 64.
Fleischwaren, Bestimmung von Magermilchpulver 65.
Flüssigkeiten, Bestimmung, des Gehaltes an festen Stoffen 233; der Viscosität 444. — Viscose durchsichtige, Messung der Oberflächenspannung 445.
Flüssigkeitsschichten, fließende, Messung der Dicke 351.
Flugzeuglack, Messung der Viscosität von Acetylcellulose 303.
Fluor, Bestimmung kleinster Mengen in Lebensmitteln 226.
9-Fluorenylamin, Reaktion mit Bindon 29.
Fluorescein, Fluorescenzindikator 347.
Fluorescenzindikatoren, Chininsäure 266. — 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure 326. — Orcinaurin 422. — Anwendbarkeit 346.
Fluorescenzmikroskopie (M. Haitinger) 279 [L].
Formaldehyd, Vorkommen in Leichenteilen 384.
Franzbranntwein, Bestimmung des Alkoholgehaltes 240.
Fruchtsäfte, Bestimmung, von Vitamin C 75; des Gehaltes an festen Stoffen 233.

Gardinol, Bestimmung von Mineralsalz-Zusätzen 56.
Gasanalyse (F. Bayer) 280 [L].
Gase, Glaspumpe zum Umwälzen 347, 348. — Registrierung des Staubgehaltes 298.
Gaswäscher 348.
Gelbmais, Gehalt an Carotinoiden 143.
Gemüse, Bestimmung von Vitamin C 75.
Gemüsekonserven, Einfluß der Grünung auf den Gehalt an Vitamin C 225.
Gerbstoffauszüge, pflanzliche, Bestimmung von Sulfitcellulose 461.
Germanium, colorimetrische Bestimmung 220.

Gerstenmehl, Erkennungsreaktion 142. — Bestimmung neben Roggen- und Weizenmehl 142.
Gerstensorten, Unterscheidung 140.
Gesteine, radioaktive, Bestimmung von Thorium 216.
Getränke, Bestimmung der flüchtigen Säuren 226.
Getreide, Bestimmung der Feuchtigkeit 140. — Hektolitergewicht als Wertmaßstab für die Güte 142.
Getreidearten, Charakteristik der Eiweißstoffe 143.
Gewebe, Extraktion von Vitamin C 78. — Tierische, Bestimmung von Vitamin C 75.
Gipsformen, Kontrollverfahren 374.
Glasröhrchen mit geringer Wandstärke als trägheitsarme Zeiger für Meßinstrumente 349.
Glucose, Nachweis von Rohrzucker 379.
Glycerin, Bestimmung, des Wassergehaltes 442; in Arzneimitteln 381; Schnellbestimmung in wäßrigen Lösungen 339.
Gold, direkte Bestimmung in Gegenwart von Platinmetallen 37. — Trennung, von Palladium 38; von Platin 38; von Kupfer 39; von Nickel 39; von Zink 39; von Silber 39.
Guanidin, Bestimmung in Kautschukmischungen 456.
Gummi, Bestimmung von adsorbiertem Schwefel 455. — Captax und Thiuram enthaltendes, Bestimmung des freien Schwefels 455.
Gummimischungen, Bestimmung des Schwefels 456.
Gußeisen, Bestimmung, von Titan 42; von Mangan 355; von Silicium 356.
Guttapercha, Kautschukbestimmung 455.

Hämatit, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Haferflocken, gemahlene, Bestimmung von Mischungen 142.
Hafnium, Trennung von Zirkonium 216.
Halogene, Bestimmung in Gemischen 68.
Harn, Nachweis von Barbitursäurederivaten 383.
Harnsäure, Nachweis in Lösungen von Coffein und Theophyllin 379.
Harz, mikroskopischer Nachweis im Zellstoff 371.
Harzbestandteile, Bestimmung in Faserstoffen, Holz und Zellstoff 301.
Helium, Nachweis schwerer Edelgase 366.
Hemicellulose, Bestimmung in der Alkalicellulose 301.
Hexamethylentetramin, Bestimmung 53.
Hexeton, Bestimmung in Arzneigemischen 377.
Holz, Bestimmung der Harzbestandteile 301.
Holzöl, Nachweis 235. — Bestimmung der Jodzahl 235. — Ermittlung von Verfälschungen 236.
Honig, Bestimmung der Saccharose und Melezitose 57.
Honigdiastase, Bestimmung 56.
Hydrierung (katalytische Mikrohydrierung) im flüssigen Medium 283.
Hydroxylamin, Bestimmung neben Nitrit und Nitrat 359.

Ichthyol, Untersuchung 380. — Bestimmung des Schwefels 380.
Igepon, Bestimmung von Mineralsalz-Zusätzen 56.
Ilmenit, Analyse mittels Thioglykolsäure 210.
Industriestaube, molybdänhaltige, Bestimmung von Rhenium 224.

Jod, Bestimmung, kleinster Mengen 453; in Gemischen neben den übrigen Halogenen 68.
Jodometrie, Ammoniumcuprichlorid als Urtitersubstanz 343. — Bedeutung der Jodidkonzentration in verdünnten Jodlösungen 343.

Kaffee, coffeinfreier, Nachweis von Extraktionsmittelresten 234.
Kalium, Nachweis in Brechweinstein 379. — Bestimmung, als Kalium-Silber-Kobaltinitrit 286; in einem Katalysator der Ammoniaksynthese 288.
Kaliumbromid, Bestimmung von Chlor 69.
Kalk, Bestimmung in der Lebensmittelchemie 231.
Kaoline, Siebanalyse 375.
Kartoffelmehl, Erkennungsreaktion 142.

Kautschuk, direkte Bestimmung 454.
Kautschukfabrikation, Bestimmung des Butylaldehyds in den Abgängen 457.
Kautschukmischungen, Bestimmung von Guanidin 456.
Kautschukregenerat, Bestimmung der Cellulose 301.
Keramische Stoffe, Untersuchung 374. — Bestimmung, der Feuchtigkeit 375; der Säurebeständigkeit 375.
Kienöl, Nachweis in Terpentinöl 237.
Kjeldahlapparatur für Mikro- und Makrodestillationen 36.
Kjeldahl-Destillierkolben, Aufsatz 439.
Kobalt, Nachweis und Bestimmung in kobalthaltigen Ölen 238.
Kohlendioxyd, Bestimmung in Luft 299.
Kohlenhydrate, Bestimmung in fertigen Speisen 233.
Kohlenstoff, Bestimmung in organischen Verbindungen 431.
Kollerstoff, Bestimmung des Trockengehaltes 153.
Kolophonium, Nachweis in Arzneimittelgemischen und technischen Produkten 71.
Kreatinin (Gesamtkreatinin), Bestimmung in Fleischextrakt 64.
Kuhmilch, Reduktionsprobe 61.
Kunstmassen, organische plastische, Laboratoriumsbuch (Emil J. Fischer) 292 [L].
Kupfer, Nachweis in Edelmetallkörnern 40. — Bestimmung, elektrolytisch 290; geringer Mengen 290; von Spuren mit Hilfe von Benzidin 138; von Sauerstoff 362; des Gehaltes in Nahrungsmitteln 233; in Rohpapier 150; in Kupfersteinen 289; in Pyriten 289; in ammoniakalischer Kupferlauge 289. — Trennung von Gold 39. — Zweiwertiges, Bestimmung 288; in ammoniakalischer Kupferlauge 289.
Kupferselenit, Anwendung als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 369.
Kupfersteine, Bestimmung von Kupfer 289.

Laboratoriums-Emulgiermaschine 349.
Laboratoriumsrührer 348.
Lactoflavin, Bestimmung in Milch 61.
Lanthan, elektrochemische Bestimmung 131. — Hydroxydfällung 132.
Latex, Kautschukbestimmung 455.
Lebensmittel, Bestimmung, geringer Mengen Chlorpikrin 182, 230; von Borsäure 227; von Phosphorsäure und Kalk 231; kleinster Mengen Fluor 226.
Lebensmittelchemie, Handbuch (A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer und J. Großfeld) 296 [L]. — Taschenbuch (A. Thiel, R. Strohecker und H. Patzsch) 298 [L].
Lebensmittelfarbstoffe, Analyse 231; Bestimmung von kleinen Mengen 2-Naphthylamin, Anilin und o-Toluidin 232.
Leber, Bestimmung von Vitamin C 76.
Leder, Bestimmung, von Schwefel 458; von Feuchtigkeit 457, 458.
Leichenteile, Vorkommen von schwefliger Säure und Formaldehyd 384.
Leimung von Papier, Bestimmung 155.
Leinöl, Bestimmung der Ausscheidungen 237.
Leinsaat, Schnellbestimmung des Ölgehaltes 236. — Bewertung 237.
Leitfähigkeitsmeßgerät, fortlaufend anzeigendes 344.
Lichtechtheit, Bestimmung bei farbigen Papieren 154.
Linolensäure, Bestimmung neben Öl- und Linolsäure 238.
Linolsäure, Bestimmung neben Öl- und Linolensäure 238.
Linters, Auswertung 301. — Bestimmung in Baumwollsaat 302.
Lipoidfraktionen, Halbmikrobestimmung in Milch 62.
Liquor, Nachweis von Schlafmitteln 383.
Liquor Cresoli saponatus, Bestimmung der Seife 379.
Lösungen, Bestimmung von Citral 160. — Wäßrige, Schnellbestimmung von Glycerin 339.
Lösungsmittel, entzündliche, Gerät zur Verdampfung im Laboratorium 441.
Luft, Bestimmung, geringer Mengen Chlorpikrin 182; des Staubgehaltes 283, 298; von Allylsenföl 299; von Kohlendioxyd 299; nephelometrische Bestimmung von Schwefeldioxyd 350.

Magensaft, Nachweis von Barbitursäurederivaten 383.
Magermilchpulver, Bestimmung in Fleisch- und Wurstwaren 65.
Magnesium, Nachweis in Calciumcarbonat 379. — Trennung von Eisen mittels Thioglykolsäure 204.
Magnesiumammoniumphosphat, Behandlung des Niederschlags 451.
Magnesiumlegierungen, polarographische Untersuchung 119.
Magnetit, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Mais, Bestimmung, der Feuchtigkeit 140; der Carotinoide 143.
Maismehl, Erkennungsreaktion 142.
Makrelen, Fettgehalt 65.
Mangan, Bestimmung, in Bronze 355; in Guß- und Masseleisen 355; in Rohpapier 150; polarographische Bestimmung in Magnesiumlegierungen 119.
Martiusgelb siehe Dinitro-α-naphthol.
Martiusgelb S siehe Dinitro-α-naphtholsulfosäure.
Masseleisen, Bestimmung von Mangan 355.
Massen für chemische Apparaturen, Bestimmung der Säurebeständigkeit 375.
Melezitose, Bestimmung im Honig 57.
l-Menthylamin, Reaktion mit Bindon 29.
Mesidin, Reaktion mit Bindon 26.
Meßinstrumente, Glasröhrchen als trägheitsarme Zeiger 349.
Metalle, Bestimmung kleinster Mengen Sauerstoff 361. — Anwendung als Katalysatoren bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 368, 369.
Methylenblau, Fällung mit Cuprocyanwasserstoffreagens 53.
Mikro-Destillationsapparat 440.
Mikro-Kjeldahl-Destillationsgerät 440.
Mikro-Titrationsapparat 81.
Mikrowaagen, Ablesung 349.
Milch, Storchreaktion 60. — Bestimmung, des Gehaltes an festen Stoffen 233; kleinster Mengen Fluor 226; der Gesamtstickstoffverbindungen 60; des Caseins 60; von Milchsäure 60; von Lactoflavin 61; Formoltitration 60; Halbmikrobestimmung der verschiedenen Phosphor- und Lipoidfraktionen 62. — Vorkommen anaerober Sporenbildner 61.
Milcherhitzung, Nachweis 60.
Milchfett, Identifizierung und Bestimmung 59.
Milchkeimzahl, Schnellbestimmung 59.
Milchproben, zur Milchsäurebestimmung aufzubewahrende, Haltbarmachung 61.
Milchprodukte, Bestimmung von Milchsäure 60.
Milchsäure, Bestimmung in Milch und Milchprodukten 60.
Mineralien, Nachweis von Cer 133, 134. — Bestimmung von seltenen Alkalien 288.
Mineralsalze, Bestimmung in Farbstoffen und anderen hochmolekularen organischen Stoffen 55.
Mineralwässer, chlorid- und jodidhaltige, Bestimmung von Bromid 452.
Moellon, Analyse 459.
Molekulargewicht, Bestimmung 213.
Molybdän, Trennung von Rhenium 224.
Molybdänblau, Untersuchungen über die Bildung 241.
Molybdänsäure, Nachweis 446, 447.
Monazit, Bestimmung von Thorium 219.
Monoamine, primäre, Nachweis mittels Bindons 21.
Mullit, Bestimmung in feuerfesten Gegenständen 376.

Nahrungsmittel, toxikologischer Nachweis von Phenol 383. — Bestimmung, des Kupfergehaltes 233; von Stickstoff 234.
Naphthol, gravimetrische Bestimmung mittels Formaldehyds 428.
β-Naphthol, Fluorescenzindikator 347.
Naphtholc, Untersuchung der Fluorescenz 52.
Naphtholgelb S, Nachweis und Untersuchung des Vorgangs beim Ausbleichen 54.
2-Naphthylamin, Bestimmung kleiner Mengen in Lebensmittelfarbstoffen 232.
Naphthylamine, Reaktion mit Bindon 26.
Natrium, Bestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure 285.

Natriumbromid, Bestimmung von Chlor 69.
Neodym, elektrochemische Bestimmung 131. — Hydroxydfällung 132.
Nickel, Bestimmung, kleiner Mengen neben großen Mengen Eisen 389; von Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 419. — Trennung von Gold 39.
Nitrat, Bestimmung, neben Nitrit und Hydroxylamin 359; geringer Mengen in Wasser 146.
Nitrit, Nachweis und Bestimmung 361. — Bestimmung, neben Nitrat und Hydroxylamin 359; in Gegenwart von Nitraten und einigen organischen Substanzen 233.
Nitroglycerintabletten, Gehaltsbestimmung 382.
Nitroverbindungen, Stickstoffbestimmung 370.
Novocain, Bestimmung 160.

Oberflächenspannung, Bestimmung nach der Tropfengewichtsmethode 36. — Messung bei viscosen durchsichtigen Flüssigkeiten 445.
Öl, Bestimmung der Viscosität geringer Mengen 444.
Öle, Bestimmung, der Hexabromidzahl 238; des Sauerstoffgehaltes 239; der Neigung zur Oxydation 239; des Bleigehaltes 238. — Farbmessung 240. — Kobalthaltige, Nachweis und Bestimmung des Kobalts 238. — Fette Öle, Beurteilung des Frischezustandes 239.
Ölgehalt, refraktometrische Bestimmung in Samen 236; Schnellbestimmung in Leinsaat 236.
Ölsäure, Bestimmung neben Linol- und Linolensäure in Fetten 238.
Olivenöl, quantitative Fluorescenzmessungen 236. — Beurteilung des Frischezustandes 239.
Orcinaurin, Anwendung als Fluorescenzindikator 422.
Organische Chemie, Handbuch (V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin und P. Baud) 51 [L]. — Methodik (Hans Meyer) 291 [L].
Organische Stoffe, Feststellung der Grundsubstanz in Gemischen mittels des Ramaneffektes 350. — Hochmolekulare, Bestimmung von Mineralsalz-Zusätzen 55.
Organische Substanzen, Nachweis von Stickstoff 367. — Bestimmung, von Stickstoff 367; des Schwefelgehaltes 325. — Feste, Bestimmung geringer Wassermengen 441.
Organische Verbindungen, Bestimmung, von Schwefel 294, 295; von Kohlenstoff und Stickstoff 431.
Oxydationsmittel, Bestimmung der überschüssigen Menge in gereinigtem Wasser 145.

Palladium, Trennung von Gold 38.
Papier, Untersuchung 150; mikrochemisch 158. — Bestimmung, des absoluten Trockengehaltes von Halbstoffproben in Blattform 151; von Säure 152; des Trockengehaltes von Kollerstoff 153; der Bleichfähigkeit 153; von Wolle 154; der Lichtechtheit 154; der Leimung 155; der Weiße 156; von Kupfer und Mangan in Rohpapier 150. — Photographisches, Glanz- und Glättemessung 156. — Kennzeichnung von verbrannten Druckpapieren 158.
Pappe, Bestimmung von Wolle 154.
Pektin, Nachweis geringer Mengen in Speisequark 63.
Pektinlösungen, Bestimmung des Gehaltes an festen Stoffen 233.
Pelze, Nachweis der Gerbart und der Beize 459.
Pentamethylentetrazol (Cardiazol), Untersuchung 72.
Petroleumprodukte, Bestimmung von Schwefel 295, 296.
Pfeffersamen, Kupfergehalt 233.
Pflanzenmaterial, Bestimmung, von Vitamin C 74; von Stickstoff 367, 368.
Pflanzenschutzmittel, Bestimmung von Pyrethrum 1.
Pflaster, Nachweis von Kolophonium 71.
Pharmazeutische Zubereitungen, Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff 70.
Phenacetin, Reinheitsprüfung mittels Bindons 31.
Phenol, toxikologischer Nachweis in Nahrungsmitteln 383. — Gehaltsbestimmung in arzneilichen Präparaten 379; Bestimmung in Salicylsäure 377, 379.

Phenolfärbung, Anwendung zur Unterscheidung von Getreidesorten 140, 141.
Phosphate, Nachweis geringer Mengen 449. — Bestimmung, colorimetrisch 449; volumetrisch 450.
Phosphor, Bestimmung kleiner Mengen 449.
Phosphorfraktionen, Halbmikrobestimmung in Milch 62.
Phosphorsäure, Bestimmung in der Lebensmittelchemie 231.
Photographische Materialien, Prüfung des Auflösungsvermögens 370.
Physik, Umsturz im Weltbild der Physik (E. Zimmer) 279 [L].
Physostigmin, toxikologischer Nachweis 384.
Pipette (Spezialpipette) für Flüssigkeiten 348.
Platin, Trennung von Gold 38.
Polarographie, Anwendung, zur Untersuchung von Magnesiumlegierungen 119; zur Bestimmung, von Eisen 120; von Sulfat 120.
Portlandzement, Bestimmung der Tonerde (Preisausschreiben) 304.
Praseodym, elektrochemische Bestimmung 131. — Hydroxydfällung 132.
Pseudocumidin, Reaktion mit Bindon 26.
Pyknometer (Präzisions-Pyknometer) für Reihenuntersuchungen 281.
Pyknometrie 281. — Fehlermöglichkeiten 281. — Differentialmethode mit Hilfe von Zwillingspyknometern 282.
Pyramidon, mikrochemische Reaktionen 376.
Pyren, Untersuchung der Absorptions- und Fluorescenzspektren 51.
Pyrenderivate, Untersuchung der Absorptions- und Fluorescenzspektren 51.
Pyrethrum, Bestimmung in Pflanzenschutzmitteln 1.
Pyridin, Reaktion mit Bindon 23.
Pyrite, Schnellbestimmung von Kupfer 289.
Pyritschwefel, Bestimmung in Steinkohlen 146.

Quebracho-Gerbstoffauszüge, Nachweis und Bestimmung der Sulfitierung 462.
Quecksilber, Tüpfelnachweis 354. — Bestimmung von Verunreinigungen 355.
Quecksilbercyanid, Bestimmung 291.
Quecksilbersalicylat, mikroskopischer Nachweis 379.

Ramaneffekt, Anwendung zur Feststellung der Grundsubstanz in Gemischen organischer Stoffe 350.
Redoxsysteme, organische, Anwendung in der qualitativen Analyse 35.
Reismehl, Erkennungsreaktion 142.
Reproduktionsmaterialien, lichtempfindliche, Bestimmung des Gehaltes an Silberhalogeniden 371.
Rhenium, Mikronachweis 221. — Bestimmung in molybdänhaltigen Industriestauben 224.
Ricinusöl, Beurteilung des Frischezustandes 239.
Rinderleber, Kupfergehalt 233.
Rindfleisch, Bestimmung der Anfangsstadien der Verdorbenheit 65.
Röstspat, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Roggenmehl, Bestimmung neben Weizen- und Gerstenmehl 142.
Roheisen, Bestimmung, von Arsen 47; von Stickstoff 356; von Phosphor 449.
Rohhäute, Bestimmung des Gehaltes an Fett, Wasser und Asche 459.
Rohpapier, Bestimmung von Kupfer und Mangan 150.
Rohrzucker, Nachweis in Glucose 379.
Rosanthrenbordeaux B, Bestimmung von Mineralsalz-Zusätzen 56.
Rotkupfer, Bestimmung von Kupfer 449.
Ruberax, Bestimmung von freiem und gebundenem Alkali 457.
Rubidium, Bestimmung 288.
Rückschlagventile, Anbringung in Spritzflaschen 347.
Rutil, Analyse mittels Thioglykolsäure 210.

Saccharose, Bestimmung im Honig 57.
Säure, Messung in Papier 152.
Säure Neville-Winther, Untersuchung 347. — Anwendung als Fluorescenzindikator 347.
Säurebeständigkeit von Steinen, keramischen Waren usw. 375.
Säuren, flüchtige, Bestimmung in Äpfelwein und anderen Getränken 226.

Salicylsäure, Bestimmung von Phenol 377, 379.
Salipyrin, Nachweis, der Komponenten 379; in Acetanilid 379.
Salze, lösliche, Bestimmung in Tonen 376.
Samarium, elektrolytische Fällung 122; elektrochemische Bestimmung 131.
Samen, Bestimmung von Stickstoff 367; refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes 236.
Sansaöl (Speise-Sansaöl), Nachweis 67.
Sapo jalapinus, Bestimmung der Seife 379.
Sauerstoff, Bestimmung, des bei der Fettzersetzung angelagerten 66; kleinster Mengen 365; in Kupfer 362; in Metallen 361, 364.
Sauerstoffgehalt, Bestimmung in Ölen 239.
Scandium, Mikronachweis 120.
Schimmelkeime, Bestimmung der Zahl in Butter 63.
Schlacken, Bestimmung von Kupfer 289.
Schlafmittel, Nachweis in Liquor und Blut 383.
Schleifmittel, Vergleich der Härte natürlicher und elektrisch erschmolzener 148.
Schmelzpunktsbestimmung 212, 213.
Schmiermittel, Bestimmung des Bleigehaltes 238, 239.
Schmieröle, Nachweis von Terpentin und Kolophonium 71.
Schüttelvorrichtung 350.
Schwefel, Bestimmung, mittels der oxydierenden Alkalischmelze 340; des Gesamtschwefelgehaltes von Leder 458; in organischen Verbindungen 294, 325; in flüssigen organischen Substanzen 295; in Petroleumprodukten 295, 296; in Ichthyol 380; in Nickel durch Verbrennen im Sauerstoffstrom 419; in Gummimischungen 456; Mikrobestimmung 294. — Adsorbierter, Bestimmung in Gummi 455. — Freier, Bestimmung, in Captax und Thiuram enthaltendem Gummi 455; in chromgegerbten Ledern 458.
Schwefelabdrücke der Baumannprobe für Stahl, Vervielfältigung 371.
Schwefeldioxyd, nephelometrische Bestimmung in Luft 350.
Schwefelkies, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Schweflige Säure, Vorkommen in Leichenteilen 384.
Schweineleber, Kupfergehalt 233.
Schwimmbeckenwasser, bakteriologische Untersuchung 146.
Seifen, Nachweis von Kolophonium 71. — Bestimmung in Arzneimitteln 379. — Feinseife, Analyse 299.
Serpentin, Bestimmung kleinster Nickelmengen 414, 416.
Sesamöl, Beurteilung des Frischezustandes 239.
Silber, Tüpfelnachweis 354. — Bestimmung, mit Kaliumferrocyanid 36; colorimetrisch als kolloides Sulfid 37; in organischen Arzneimitteln und in der kolloiden Silbersalbe 378. — Trennung von Gold 39.
Silberhalogenide, Bestimmung des Gehaltes in lichtempfindlichen Reproduktionsmaterialien 371.
Silbersalbe, kolloide, Bestimmung des Silbers 378.
Silicate, Bestimmung von Aluminium 137.
Silicium, Bestimmung in Gußeisen 356.
Speisen, fertige, Bestimmung von Kohlenhydraten 233.
Speiseprodukte, Bestimmung der Genußfähigkeit 64.
Speisequark, Nachweis geringer Mengen von Pektin 63.
Spezifisches Gewicht, Pyknometer 281. — Wendepunkt im spezifischen Gewicht von Essigsäure 282.
Spiritus Sinapis, Bestimmung von Allylsenföl 380.
Sporenbildner, anaerobe, Vorkommen in Milch 61.
Sprengstoffe, Bestimmung der Feuchtigkeit 442.
Spritzflaschen, Anbringung von Rückschlagventilen 347.
Stärke, direkte Bestimmung 143.
Stahl, Bestimmung, von Titan 42; von Arsen 47; von Zirkonium 214; von Phosphor 449. — Vervielfältigung von Schwefelabdrücken der Baumannprobe 371.
Staubgehalt, Bestimmung 284; in Luft 283. — Registrierung in Gasen 298.

Staubniederschlag, Bestimmung in der Umgebung von staubauswerfenden Industriewerken 298.

Steine, natürliche, Bestimmung der Säurebeständigkeit 375.

Steinkohlen, Bestimmung des Pyritschwefels 146.

Stickoxyd, Bestimmung neben Stickstoffdioxyd 358, 359.

Stickstoff, Nachweis in organischer Substanz 367. — Bestimmung, des Edelgasgehaltes 448; in organischer Substanz 367, 431; in Pflanzenmaterial 367, 368; in Aminoverbindungen 368; in Böden 368, 431; in Nitroverbindungen 370; in Wasser 144; in Nahrungsmitteln 234; in Roheisen 356; des Gesamtstickstoffs in kleinen Substanzmengen 357; Ursachen des Ammoniakverlustes 368; Verbesserungen 368; Prüfung von Metallen als Katalysatoren 368; Verwendung von Kupferselenit als Katalysator 369; Anwendung des Neßlerreagenses 370; Mikrobestimmung 369.

Stickstoffdioxyd, Bestimmung, neben Stickoxyd 358; in den Abgasen von Turmschwefelsäureanlagen 359.

Stickstoffverbindungen, Bestimmung in Milch 60.

Strontiumbromid, Prüfung 381.

Sulfat, polarographische Bestimmung 120.

Sulfitcellulose, Bestimmung in pflanzlichen Gerbstoffauszügen 461.

Sulfitcellulose-Ablauge, Nachweis mit Hilfe der Cinchoninreaktion 461.

Sulfitierung, Nachweis und Bestimmung in Quebracho-Gerbstoffauszügen 462.

Tamarindenmus, Nachweis von Weinstein 379.

Temperaturregelung 282.

Terpentin, Nachweis in Arzneimittelgemischen und technischen Produkten 71.

Terpentinöl, Nachweis von Kienöl 237.

Terpinhydrat, Nachweis in Arzneimittelgemischen und technischen Produkten 71.

Tetrachlorkohlenstoff, Nachweis in Chloroform 70. — Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen 70. — Unterscheidung von Chloroform 71.

Tetrahydro-α-naphthylamin, Reaktion mit Bindon 26.

Tetrahydro-β-naphthylamin, Reaktion mit Bindon 29.

Theobromin, Nachweis von Coffein 379.

Theophyllin, Nachweis von Coffein 379.

Theophyllinlösung, Nachweis von Harnsäure 379.

Thermostaten 282, 283.

Thioglykolsäure, Verwendung in der quantitativen Analyse 189.

Thorium, Nachweis geringer Mengen 45. — Bestimmung 45; in radioaktiven Gesteinen 216. — Trennung, von den Yttererden 133; von den seltenen Erden 219. — Hydroxydfällung 132.

Tiegelgestell 349.

Titan, Farbreaktionen 42. — Bestimmung, neben Eisen und Aluminium 41; in Gußeisen und Stahl 42. — Trennung von Eisen mittels Thioglykolsäure 206.

Titrationsanalyse, Grenzen 81.

o-Toluidin, Bestimmung kleiner Mengen in Lebensmittelfarbstoffen 232.

Toluidine, Reaktion mit Bindon 25.

Tomatenkonserven, Bestimmung der Farbtiefe 225.

Tone, Bestimmung löslicher Salze 376.

Tonerde, Bestimmung im Portlandzement (Preisausschreiben) 304.

Trane, schwach oxydierte, Bestimmung des Wassers 461.

Trennsäulen, Glockenböden aus Glas 439.

Trinkwasser, Titration der Alkalien 252.

Triphenylmethylamin, Reaktion mit Bindon 29.

Trockengehalt, Bestimmung, in Papier-Halbstoffproben 151; in Kollerstoff 153.

Trockenmittel, Verwendbarkeit für Exsiccatoren 442.

Tropfenreaktionen, Anwendung in der qualitativen Analyse (C. J. van Nieuwenburg und G. Dulfer) 285 [L].

Tüpfelreaktionen (F. Feigl) 284 [L].

Turmschwefelsäureanlagen, Bestimmung von Stickstoffdioxyd in den Abgasen 359.

Umbelliferon, Fluorescenzindikator 347.
Urin, Bestimmung von Ascorbinsäure 77.

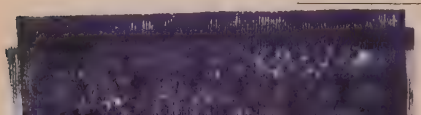
Vanadin II-sulfat, Verwendbarkeit als Reduktionsmittel in der Volumetrie 344.
Verunreinigungen, Nachweis in Edelmetallkörnern 40. — Bestimmung im Quecksilber 355; Bestimmung und Abtrennung im Blei 352.
Viscosimeter 443.
Viscosimetrie 443. — Bestimmung der Viscosität 445; geringer Ölmengen 444; von Flüssigkeiten 444.
Vitamin A, Bestimmung im Blut 78.
Vitamin C, Farbreaktion 77. — Bestimmung 76; als Furfurol 74; potentiometrisch 77; im Harn 77. — Extraktion aus Geweben 78. — Einfluß der Grünung auf den Gehalt in Gemüsekonserven 225.
Volumetrie 343. — Verwendbarkeit von Vanadin II-sulfat als Reduktionsmittel 344.

Waage, automatische mit Registriervorrichtung 349.
Waschlösungen, Bestimmung der alkalischen Bestandteile 299.
Wasser, Bestimmung, ebullioskopisch 442; von gelöstem Stickstoff 144; von Aluminium 145; der Brauchbarkeit als Trinkwasser 145; geringer Mengen von Nitraten 146; geringer Mengen Chlorpikrin 182; geringer Mengen, in festen organischen Substanzen 441; in Rohhäuten 459; in Degras 461. — Destilliertes, Gerät zur Herstellung im Laboratorium 35. — Gereinigtes, Bestimmung der überschüssigen Menge an Oxydationsmitteln 145. — Bakteriologische Untersuchung des Schwimmbeckenwassers 146.
Wassergehalt, Bestimmung in Glycerin 442.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Rauminhaltsformel für die Berechnung 8.
Wein, Bestimmung kleinster Mengen Fluor 226.
Weinsäure, Nachweis in Citronensäure 379.
Weinstein, Nachweis in Tamarindenmus 379.
Weizenmehl, Erkennungsreaktion 142. — Bestimmung neben Roggen- und Gerstenmehl 142.
Weizensorten, Unterscheidung 140, 141. — Carotinoidgehalt 141.
Wismut, Nachweis in Edelmetallkörnern 40. — Bestimmung 135.
Wolle, Bestimmung in wollehaltigen Papieren und Pappen 154.
Wurstwaren, Bestimmung von Magermilchpulver 65.

Xanthogenat-Viscosität, Bestimmung 372.
Xylidine, Reaktion mit Bindon 26.

Ytterbium, Hydroxydfällung 132; elektrolytische Fällung 122. — Nachweis und Bestimmung 124.
Ytterbium II-sulfat, elektrolytische Darstellung 123.
Yttrium, elektrochemische Bestimmung 131. — Trennung von den Yttererden 133.

Zähigkeit, kinematische, Bestimmungsmethoden 444.
Zellstoff, mikroskopischer Nachweis von Harz 371. — Bestimmung, der Xanthogenat-Viscosität 372; der Harzbestandteile 301.
Zellstoffbleichlaugen, Bestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor 373.
Zellstoffpülpe, Bestimmung der Bleichfähigkeit 153.
Zimt, mikroskopische Untersuchung 234.
Zink, Verlauf der Rinmansgrün-Reaktion 447. — Polarographische Bestimmung in Magnesiumlegierungen 119. — Trennung von Gold 39.
Zinkkautschukpflaster, Prüfung auf ihre hautreizende Wirkung 381.
Zinn, Bestimmung in Blei 353. — Metallisches, Bestimmung von Arsen 48.
Zirkonium, Bestimmung mittels Phenylarsinsäure 214. — Trennung von Hafnium 216.
Zirkonsteine, Bestimmung von Zirkonium 215.
Zucker, Nachweis in Citronensäure 379.



3 8198 313 602 995
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO